



**KERNFORSCHUNGSANLAGE JÜLICH**  
GESELLSCHAFT MIT BESCHRÄNKTER HAFTUNG

**Institut für Chemie**

**Institut 4: Angewandte Physikalische Chemie**

**Massenspektrometrische Hochtemperatur-  
messungen des Systems BaO-ZrO<sub>2</sub>  
und Bestimmung thermodynamischer  
Daten des BaZrO<sub>3</sub>**

**Ein Beitrag zur Klärung des Rückhaltevermögens beschichteter  
Teilchen für feste Spaltprodukte durch Zusatz von ZrO<sub>2</sub>**

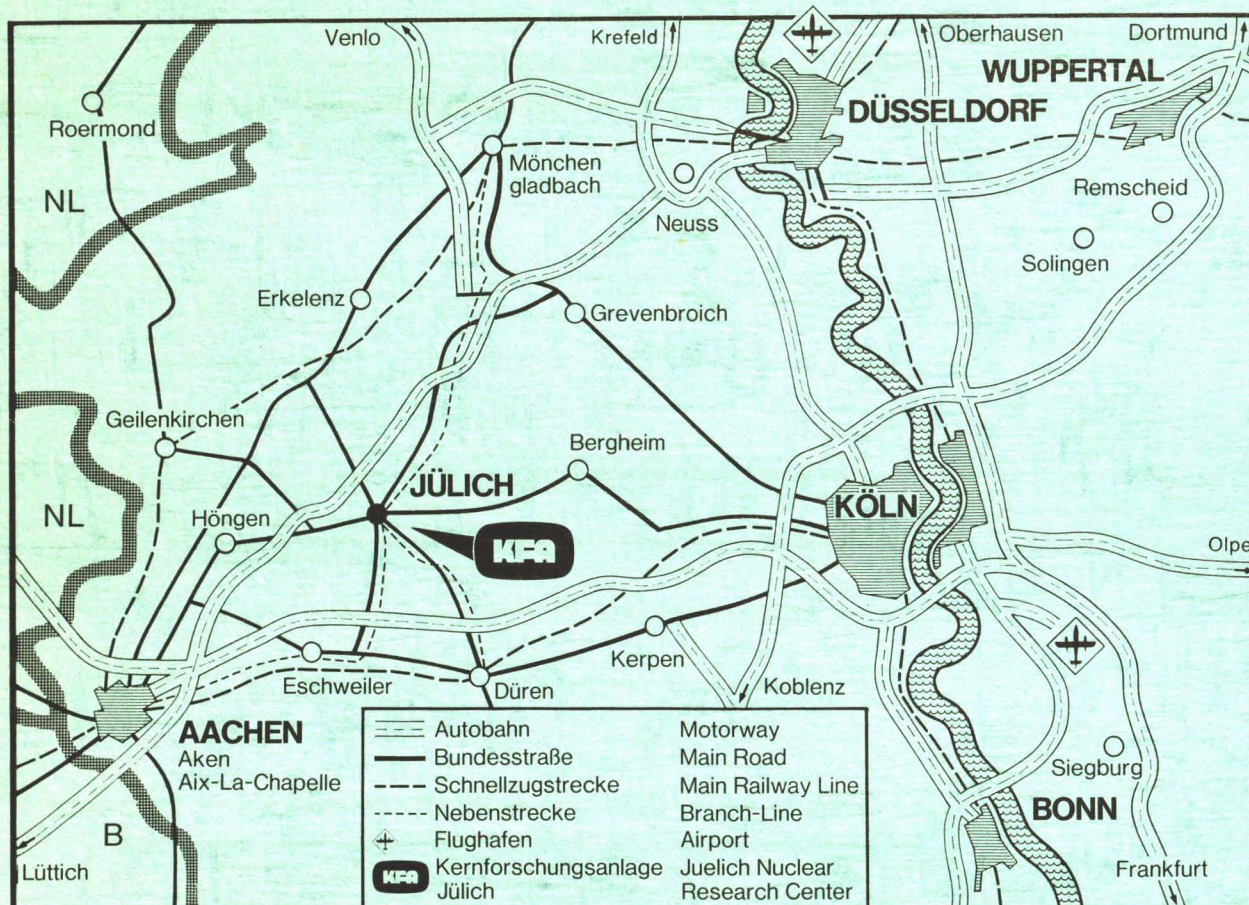
von

R. Odoj und K. Hilpert

**Jül - 1245**  
**Oktober 1975**

Als Manuskript gedruckt





### Berichte der Kernforschungsanlage Jülich – Nr. 1245

Institut für Chemie - Institut 4: Angewandte Physikalische Chemie Jül - 1245

Im Tausch zu beziehen durch: ZENTRALBIBLIOTHEK der Kernforschungsanlage Jülich GmbH,  
Jülich, Bundesrepublik Deutschland

# **Massenspektrometrische Hochtemperatur- messungen des Systems BaO-ZrO<sub>2</sub> und Bestimmung thermodynamischer Daten des BaZrO<sub>3</sub>**

**Ein Beitrag zur Klärung des Rückhaltevermögens beschichteter  
Teilchen für feste Spaltprodukte durch Zusatz von ZrO<sub>2</sub>**

von

R. Odoj und K. Hilpert

Massenspektrometrische Hochtemperaturmessungen  
des Systems  $\text{BaO-ZrO}_2$  und Bestimmung thermodynamischer  
Daten des  $\text{BaZrO}_3$   
(Ein Beitrag zur Klärung des Rückhaltevermögens be-  
schichteter Teilchen für feste Spaltprodukte durch  
Zusatz von  $\text{ZrO}_2$ )

von R.Odoj und K.Hilpert



## Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. Einleitung und Aufgabenstellung	1
1.1. Rückhaltung von Spaltprodukten bei Reaktionsprozessen von Kernbrennstoffen	1
1.2. Literaturübersicht über oxidische Kernbrennstoffteilchen mit und ohne Einbau hochschmelzender Oxide und das dadurch bedingte Rückhaltevermögen für feste Spaltprodukte	5
1.3. Aufgabenstellung	8
2. Methodik und Apparatur	10
2.1. Massenspektrometrische Hochtemperaturmessungen mit einer Knudsenzelle, allgemeiner Teil	10
2.2. Die in der vorliegenden Arbeit verwendete Apparatur	14
3. Theorie der Auswertung	16
3.1. Thermodynamische Abhängigkeit der einzelnen Parameter zur Bestimmung des Gleichgewichtsdruckes	16
3.2. Berechnung thermodynamischer Größen aus den Meßergebnissen zur Bestimmung der Reaktionsenthalpie nach dem 2.Hauptsatz der Thermodynamik	19
3.3. Berechnung der Reaktionsenthalpie nach dem 3.Hauptsatz der Thermodynamik	23
3.3.1. Berechnung der spez.Wärme der Entropie und Enthalpie von $\text{BaZrO}_3$ aus $\text{BaTiO}_3$	24
4. Versuchsdurchführung	32
4.1. Eichverfahren für die Partialdruckbestimmung	32
4.2. Temperaturmessung	34

4.3.	BaZrO <sub>3</sub> -Proben	35
4.3.1.	Literatur zur Probenherstellung	35
4.3.2.	Die in dieser Arbeit verwendete Herstellung und Zusammensetzung der Proben	37
4.3.3.	Goniometer- und Debye-Scherrer- Aufnahmen und ihre Auswertung	39, 93
4.4.	Experimentelle Untersuchungen am binären System BaO-ZrO <sub>2</sub>	41
4.4.1.	Phasendiagramm und Verbindungen im System BaO-ZrO <sub>2</sub>	41
4.4.2.	Untersuchungen über die Brauchbar- keit der Tiegelmaterialien Mo, W, Re und Ta für die BaZrO <sub>3</sub> -Messungen	47
4.4.3.	Zusammensetzung der Gasphase	52
4.4.4.	Appearance-Potential-Messungen	54
4.4.5.	Ermittlung der Bariumoxid- und Bariumpartialdrücke und Bestimmung der Reaktionsenthalpie nach der	65
4.4.5.1.	Methode des 2.Hauptsatzes	65
4.4.5.2.	Methode des 3.Hauptsatzes	79
4.5.	Diskussion der Meßergebnisse	90
5.1.	Zusammenfassung	91
5.2.	Technologische Aspekte	93
6.	Literaturverzeichnis	95
7.	Anhang	98

1. Einleitung und Aufgabenstellung

1.1. Rückhaltung von Spaltprodukten bei Reaktions-  
prozessen von Kernbrennstoffen

Die erste Generation von Kernreaktoren sind die Leichtwasserreaktoren (LWR). Um die Reaktoren wirtschaftlicher zu machen, d.h. den Wirkungsgrad zu erhöhen, wurde die zweite Generation von Kernreaktoren, die Hochtemperaturreaktoren (HTR), entwickelt. Beim Hochtemperatur-Reaktor wird man in Zukunft immer mehr darauf achten, die hohen Gasaustrittstemperaturen zu nutzen.

Zwei Möglichkeiten bieten sich dazu an:

1. Die Verwendung einer Gasturbine im Direktkreislauf zur Stromerzeugung.
2. Die Verwendung des heißen Gases als Wärmequelle für chemische Prozesse (Prozesswärme).

Als Kühlgas und Wärmeübertragungsmittel eignet sich in besonderem Maße Helium, das ausgezeichnete nukleare und wärmetechnische Eigenschaften hat. Wegen der hohen Temperaturen dürfen diese Reaktoren kein Hüllmaterial für die Kernbrennstoffe aus Metall haben, sondern es eignet sich nur Graphit. Um den nuklearen und technischen Anforderungen eines HTR-Brennelementes weitgehend gerecht zu werden, wurden tennisballgroße Graphitkugeln entwickelt<sup>1)</sup>, die im Inneren den Kernbrennstoff enthalten. Die kugelförmigen Brennelemente liegen in loser statistischer Schüttung vor. Sie bieten daher den Vorteil des "fließenden Brennstoffes".

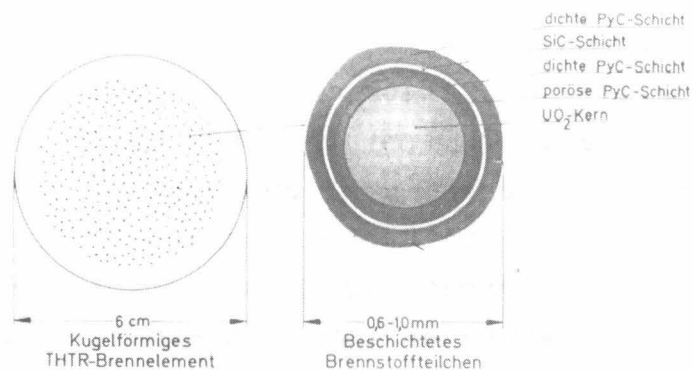


Abb.1 Modell eines kugelförmigen Brennelements mit Schliffbild eines beschichteten Brennstoffteilchens.

Die brennstofffreie Außenzone wird semihydrostatisch aus Graphit gepreßt.

Die hohen Kühlgastemperaturen im Reaktor haben den Nachteil einer vermehrten Spaltproduktfreisetzung, weil die Maximaltemperaturen im Inneren der "coated particles" bei einer Gasaustrittstemperatur von jetzt 950°C einen Wert von etwa 1400°C erreichen können. Bei einem Hochtemperaturreaktor mit Helium-Turbine im Primärkreislauf (Einkreisanlage) werden jedoch höhere Anforderungen an die Spaltprodukt-rückhaltung im Brennstoffteilchen gestellt als bei Hochtemperaturreaktoren mit Zweikreisanlage. Das Eindringen der bei der Kernspaltung entstehenden aktiven Elemente in den Kühlkreislauf muß verhindert werden, um seine Kontamination möglichst klein zu halten.

Da die verwendeten Kunstgraphite porös sind und Spaltprodukte durchlassen, wird der eigentliche



Brennstoff in Form von kleinen kugelförmigen Teilchen, die mit verschiedenen Schichten aus gasdichtem Pyrokohlenstoff (PyC) und eventuell zusätzlich mit Siliciumcarbid umhüllt sind, in die Brennelemente eingebracht. (Abb.1)

Die verschiedenen Pyrokohlenstoffschichten dienen als Diffusionsbarriere für die Spaltprodukte aus den Kernen. Während die inneren, porösen Schichten der Aufnahme von Spaltgasen dienen und Raum für das Wachstum des Kerns liefern, dessen Volumen bei Neutronenbestrahlung stark vergrößert wird, dienen die dichten Pyrokohlenstoffschichten der Rückhaltung der Spaltprodukte aus den Brennstoffteilchen ("Canning"). Die Spaltstoffe haben für den Betrieb eines Reaktors unterschiedliche Bedeutung, da man die Sicherheit während des Betriebes als auch bei der Refabrikation, der Lagerung und der Beseitigung der radioaktiven Abfallprodukte ("waste") gewährleisten muß. Die im Rahmen dieser Arbeit gemachten Untersuchungen beziehen sich nur auf die Betriebssicherheit von Reaktoren. Unter diesem Gesichtspunkt sind bei einem Hochtemperaturreaktor die folgenden Isotope von besonderer Bedeutung:

die Spaltgase (z.B.  $^{88}\text{Kr}$  und  $^{133}\text{Xe}$ ),  $^{131}\text{J}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{89}\text{Sr}$ ,  $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{140}\text{Ba}$  und  $^{144}\text{Ce}$ .

Die Ausbeuten an verschiedenen langlebigen Spaltprodukten bei der Kernspaltung des Urans durch thermische Neutronen sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt<sup>2)</sup>.

Spalt- produkte	Spalt- ausbeute in %	Halbwerts- zeit t 1/2	Zerfallsart und Energie der Strahlung <sup>*)</sup> (MeV)	Max. Konzentrationszu- lässigkeit in	
				H <sub>2</sub> O (u Ci/ml)	in Luft (u Ci/cm <sup>3</sup> )
Sr-89	4,8	52 d	$\beta^-$ 1,463;.....;	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-8}$
Sr-90	5,8	28,1 a	$\beta^-$ 0,546;	$1 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-10}$
Tc-99	6,3	$2,1 \cdot 10^5$ a	$\beta^-$ 0,292;	$2 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-8}$
Mo-99		67 h	$\beta^-$ 1,23; 0,45; 0,8; .....; $\gamma$ 0,740; 0,181; 0,78 ;.....; $e^-$ ;	$4 \cdot 10^{-4}$	$7 \cdot 10^{-8}$
Ru-103	2,9	40 d	$\beta^-$ 0,21; 0,70; $\gamma$ 0,497; 0,610;.....;	$8 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-8}$
Te-129	1,0	69 min.	$\beta^-$ 1,455; 1,00; 0,37; .....; $\gamma$ 0,027; 0,455; 1,08;.....; $e^-$ ;	$8 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-6}$
J-129		$1,7 \cdot 10^7$ a	$\beta^-$ 0,150; $\gamma$ 0,040; $e^-$ ;	$2 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-10}$
J-131	2,9	8,05 d	$\beta^-$ 0,0604; 0,33; 0,25;.....; $\gamma$ 0,364; 0,637; 0,284;.....; $e^-$ ;	$1 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-9}$
Xe-133	6,5	5,3 d	$\beta^-$ 0,346; .....; $\gamma$ 0,0181; $e^-$ ;	$1 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-6}$
Cs-137	6,0	30 a	$\beta^-$ 0,514; 1,176;	$2 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-9}$
Ba-140	6,4	12,8 d	$\beta^-$ 1,02; 0,46;.....; $\gamma$ 0,537; 0,030; 0,163;.....; $e^-$ ;	$2 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-8}$
Ce-143	5,9	33 h	$\beta^-$ 1,09; 1,39; 0,71; .....-; $\gamma$ 0,057; 0,293; 0,668;.....; $e^-$ ;	$4 \cdot 10^{-4}$	$7 \cdot 10^{-8}$
Pr-143		13,6 d	$\beta^-$ 0,933;	$5 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-8}$
Ce-144	5,6	284 d	$\beta^-$ 0,031; 0,18; 0,24; $\gamma$ 0,134; 0,080;.....; $e^-$ ;	$1 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-9}$
Pr-144		17,3 min.	$\beta^-$ 2,99;.....; $\gamma$ 0,695;.....;		
Sm-147	2,6	$1,05 \cdot 10^{11}$ a	2,23	$6 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-11}$

<sup>\*)</sup> Die drei häufigsten wurden in der Reihenfolge ihrer Häufigkeit angegeben.  
Das Auftreten weiterer Energien ist durch Punkte angedeutet.

Tab.1 Nuklidtabelle: Zusammenstellung der wichtigsten  
Spaltprodukte und ihre Eigenarten

1,2. Literaturübersicht über oxidische Kernbrennstoffteilchen mit und ohne Einbau hochschmelzender Oxide und das dadurch bedingte erhöhte Rückhaltevermögen für feste Spaltprodukte

Im Brennstoffkern und den einzelnen Matrices ist die Löslichkeit der verschiedenen Spaltprodukte recht unterschiedlich, was auch völlig verschiedene Transportmechanismen der einzelnen Produkte zur Folge hat. Man unterscheidet beim gesamten Spaltprodukttransport 3 Hauptschritte:

- 1) Transport im Brennstoffkern.
- 2) Durchdringen der Pyrokohlenstoffbeschichtung.
- 3) Transport in dem die beschichteten Teilchen umgebenden Graphit.

Während bis  $1773^{\circ}\text{K}$  die Pyrokohlenstoffschichten der "coated particles" den Austritt von Spaltgasen und  $^{133}\text{J}$  aus unbeschädigten Brennelementen sehr gut verhindern, hat die Pyrokohlenstoffbeschichtung der Kerne nur eine verzögernde Wirkung für den Austritt von Metallen wie Sr, Ba, Cs und Ce. Um eine Kontamination der Heliumturbine durch diese Spaltprodukte zu verhindern, ist es daher erforderlich, die oben erwähnten festen Spaltprodukte schon in den Kernen selbst zurückzuhalten, damit sie nicht durch die Beschichtung hindurchdringen können. Außerdem hat eine Fixierung der Spaltprodukte im Kern den Vorteil, daß, selbst bei Beschädigung der Pyrokohlenstoffbeschichtung, diese radioaktiven Nuklide nicht in den Kühlkreislauf gelangen können. Eine Lokalisierung der festen Spaltprodukte ist durch Bildung einer chemisch stabilen Verbindung möglich. Bei den hohen Temperaturen im HTR kommen wegen der Stabilität nur Verbindungen mit hochschmelzenden

Oxiden in Frage. Bedingung für diese Oxidzusätze ist jedoch, daß sie einen geringen Neutroneneinfangquerschnitt besitzen, damit durch sie die Kettenreaktion der Spaltung nicht behindert wird. Als Oxidzusätze eignen sich daher grundsätzlich besonders gut  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mit einem Neutroneneinfangquerschnitt von 0,218 barn,  $\text{ZrO}_2$  mit 0,118 und  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  mit 1,1 barn<sup>3)</sup>. Natürlich müssen auch die sich bildenden Spinelle, z.B.  $\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  oder  $\text{BaO} \cdot \text{ZrO}_2$  stabiler sein als die reinen Oxide, damit eine Verbindungsbildung erfolgt, und durch Verringerung der chemischen Aktivität den gewünschten Effekt zeigt.

Untersuchungen durch Glühexperimente mit diesen Oxidzusätzen von Nickel, Förthmann und Hamesch<sup>4)</sup> verliefen erfolgreich. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen an beschichteten und unbeschichteten Modellkernen, die mit verschiedenen hochschmelzenden Oxiden dotiert waren, zeigen eine bedeutende Verringerung der Freisetzungsrates an Barium bzw. Strontium. Es zeigte sich jedoch, daß auch Konkurrenzreaktionen der Zusatzoxide mit dem Pyrokohlenstoff der Beschichtung abliefen, wie



Bei den Temperaturen, die im Innern der "coated particles" im HTR herrschen, war die Verschiebung des Gleichgewichtes dieser Reaktion nach rechts für Nioboxid sehr viel größer als bei  $\text{Al}_2\text{O}_3$  oder  $\text{ZrO}_2$ , so daß man sich zu genaueren Untersuchungen der mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{ZrO}_2$  gebildeten Spinelle entschloß. Hilpert<sup>5)</sup> stellte bei seinen massenspektrometrischen Untersuchungen über das Rückhaltevermögen von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  für das Spaltprodukt Ba fest, daß sich die Bariumoxidpartialdrucke für Teilchen mit und ohne  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Zusatz um mehr als zwei Größenordnungen unterscheiden.



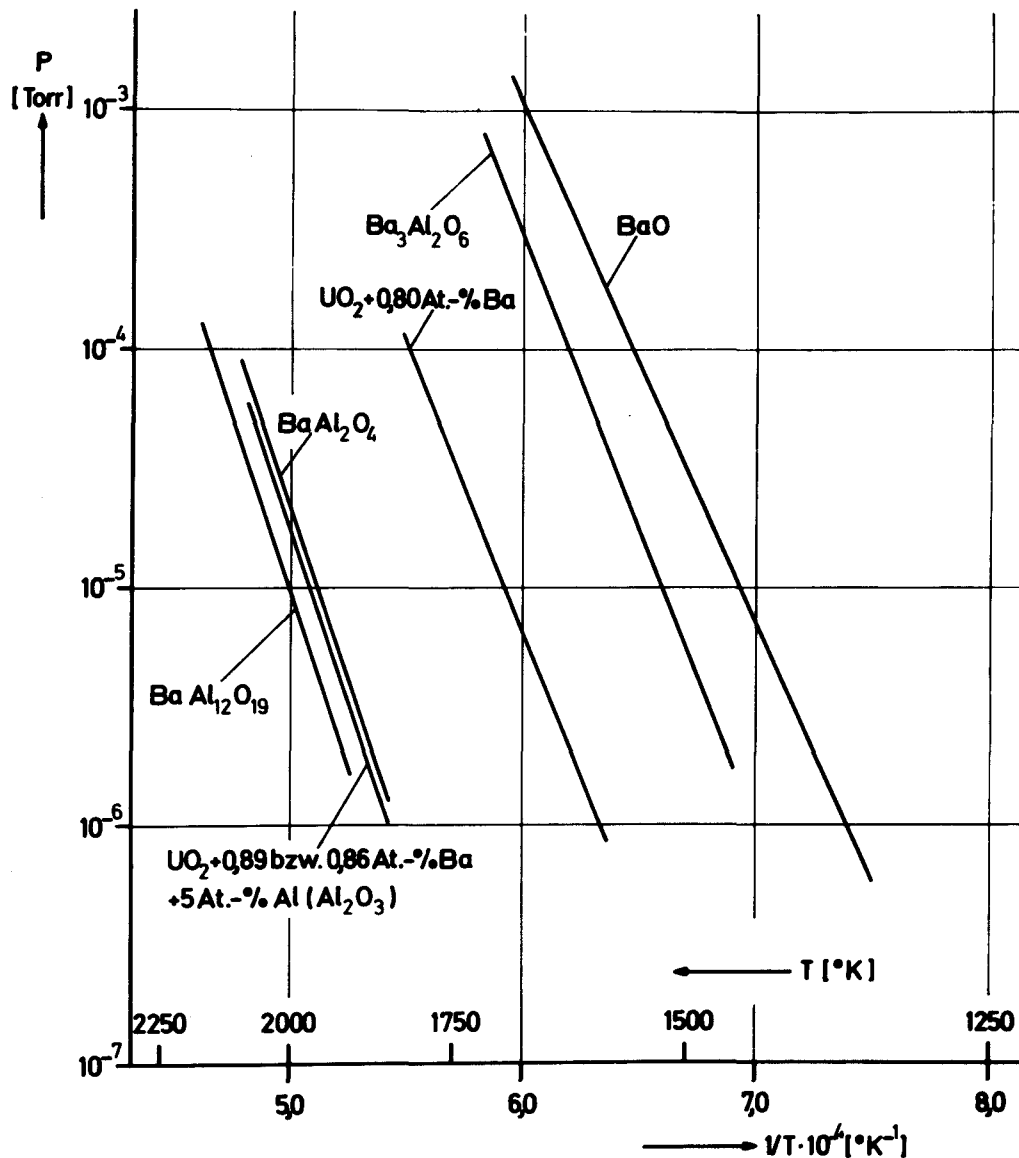


Abb.2 Zusammenstellung der über BaO und den Bariumaluminaten und den unbeschichteten Kernen ermittelten Bariumoxiddampfdruckkurven

Bei Untersuchungen an bestrahlten  $UO_3$ -Proben<sup>6)</sup> fand man, daß die Spaltprodukte Ba, Sr, Zr und Ce in oxidischer Form auftraten. Da Zirkonium immer gemeinsam mit Barium und Strontium vorkommt, ist anzunehmen, daß sich eine feste Phase aus  $ZrO_2$  und BaO bzw. SrO bildet. Bei Glühexperimenten von Hamesch<sup>7)</sup> ergab sich für Kerne, die mit  $ZrO_2$  dotiert waren, eine starke

Abhängigkeit der Spaltproduktabgabe von der Kernporösität und deren Abhängigkeit von der Zirkonzentration.

Außerdem wurde gezeigt: je höher die Kerndichte, d.h. je geringer die Porösität der dotierten Kerne ist, umso kleiner ist die Spaltproduktabgabe.

Das bedeutet, daß man die Spaltprodukte nur im Kern fixieren kann, wenn der Zusatz von  $\text{ZrO}_2$  möglichst gering ist, um so eine hohe Kerndichte zu erreichen. Der Zusatz muß aber wiederum groß genug sein, damit alles entstehende  $\text{BaO}$ , was nicht schon mit dem  $\text{ZrO}_2$  reagiert hat, das bei der Kernspaltung im Kern entsteht, durch Bindungsbildung gebunden werden kann.

### 1.3. Aufgabenstellung

Ziele dieser Arbeit sind:

- 1) Identifizierung der von  $\text{BaZrO}_3$  abdampfenden Moleküle bzw. Atome,
- 2) Bestimmung der zu den abdampfenden Spezies gehörenden Partialdrücke,
- 3) Berechnung thermodynamischer Funktionen aus den gemessenen Drücken nach der Methode des 2., und wenn möglich, auch nach der des 3. Hauptsatzes.

Um die Verdampfung von  $\text{BaZrO}_3$  aufklären zu können, sollten im einzelnen fünf verschiedene Proben untersucht werden. Sie waren durch Glühen von  $\text{BaCO}_3$  und  $\text{ZrO}_2$  hergestellt worden und hatten die Ausgangszusammensetzung

Probe 1	0,9 BaO · 1,1 $\text{ZrO}_2$
Probe 2	1 BaO · 3 $\text{ZrO}_2$
Probe 3	1 BaO · 9 $\text{ZrO}_2$
Probe 4	2 BaO · 1 $\text{ZrO}_2$
Probe 5	$\text{BaZrO}_3$ der Fa. Cerac

Die 3 zuerst genannten Proben hatten bezüglich  $\text{BaZrO}_3$  einen steigenden  $\text{ZrO}_2$ -Überschuß. Hierdurch sollte sichergestellt werden, daß zumindestens ein Teil der Proben beim Glühen auch wirklich durchreagierte, d.h. daß alles  $\text{BaO}$  in Form von  $\text{BaZrO}_3$  vorlag. Es ist anzunehmen, daß die Probe 4 der Ausgangszusammensetzung  $2 \text{ BaO} \cdot 1 \text{ ZrO}_2$  einen höheren Dampfdruck als  $\text{BaZrO}_3$  hat. Sie diente daher u.a. zum Erkennen der zu  $\text{BaZrO}_3$  gehörenden Drücke. Die Dampfdruckuntersuchungen erfolgten mit Hilfe massenspektrometrischer Knudsenzellenmessungen. Die Lösung der zu Beginn dieses Abschnittes unter 1-3 genannten Aufgaben ist für zwei interessante Aspekte der HTR-Chemie von Interesse.

1. Eignet sich  $\text{ZrO}_2$  als Dotierungszusatz zu HTR-Brennelementen, um die Freisetzungsrates des Spaltproduktes Barium herabzusetzen, und wie gut ist ein  $\text{ZrO}_2$ -Zusatz im Vergleich zum  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Zusatz geeignet?
2. Mit der Untersuchung der Proben und der Art der Probenherstellung hoffte man Informationen über die Frage zu erhalten: Was geschieht mit dem  $\text{ZrO}_2$ , das infolge der Kernspaltung im Kernbrennstoff entsteht?

## 2. Methodik und Apparatur

### 2.1. Massenspektrometrische Hochtemperaturmessungen mit einer Knudsenzelle, allgemeiner Teil

Als vor 20 Jahren Chupka und Inghram<sup>44)</sup> die ersten Untersuchungen an Graphit mit Hilfe der Massenspektroskopie anstellten, erwies sich die Hochtemperatur-Massenspektroskopie als sehr exakte Identifizierungsmethode sowohl für Atome als auch für Molekülspezies. Die massenspektroskopischen Untersuchungen von gas-fest- oder gas-flüssig-Gleichgewichten bei hohen Temperaturen mit Hilfe von Partialdruckmessungen vermitteln die Kenntnis der qualitativen und quantitativen Zusammensetzung der Gasphase über einer Probe. Durch die Veränderung der Partialdrücke der einzelnen Molekülspezies als Funktion der Temperatur sind genaue Bestimmungen der thermodynamischen Größen der zu untersuchenden Substanz möglich.

So wurden in den letzten Jahren mit Hilfe der Hochtemperatur-Massenspektroskopie eine Vielzahl von grundlegenden Erkenntnissen über Mechanismen und Kinetik der Verdampfung und Kondensation erworben. Hierdurch konnte eine bessere Aufklärung der chemischen Reaktionen zwischen festen Stoffen und Gasen erfolgen. Die hohe Nachweisempfindlichkeit des Massenspektrometers ist einerseits von Vorteil bei der Untersuchung von Substanzen, die sich thermisch leicht zersetzen, andererseits lassen sich jedoch auch Sublimationswärmen von solchen Feststoffen bestimmen, deren Dampfdruck erst bis 2300°K über  $10^{-6}$  Torr liegt. Bei Messungen in so hohen Temperaturbereichen verwendet man als Vorratsbehälter für die Probe eine Knudsenzelle.



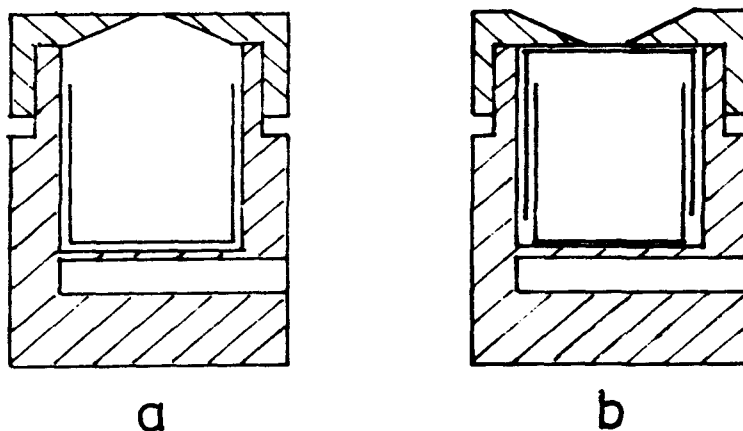
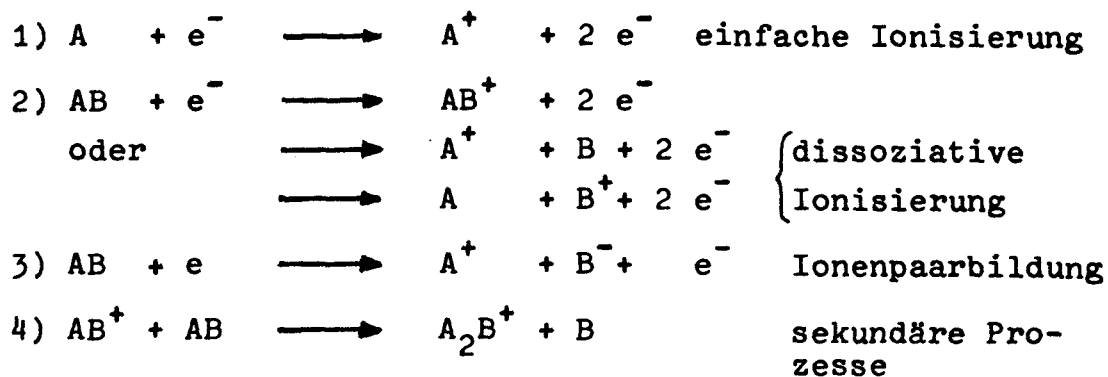


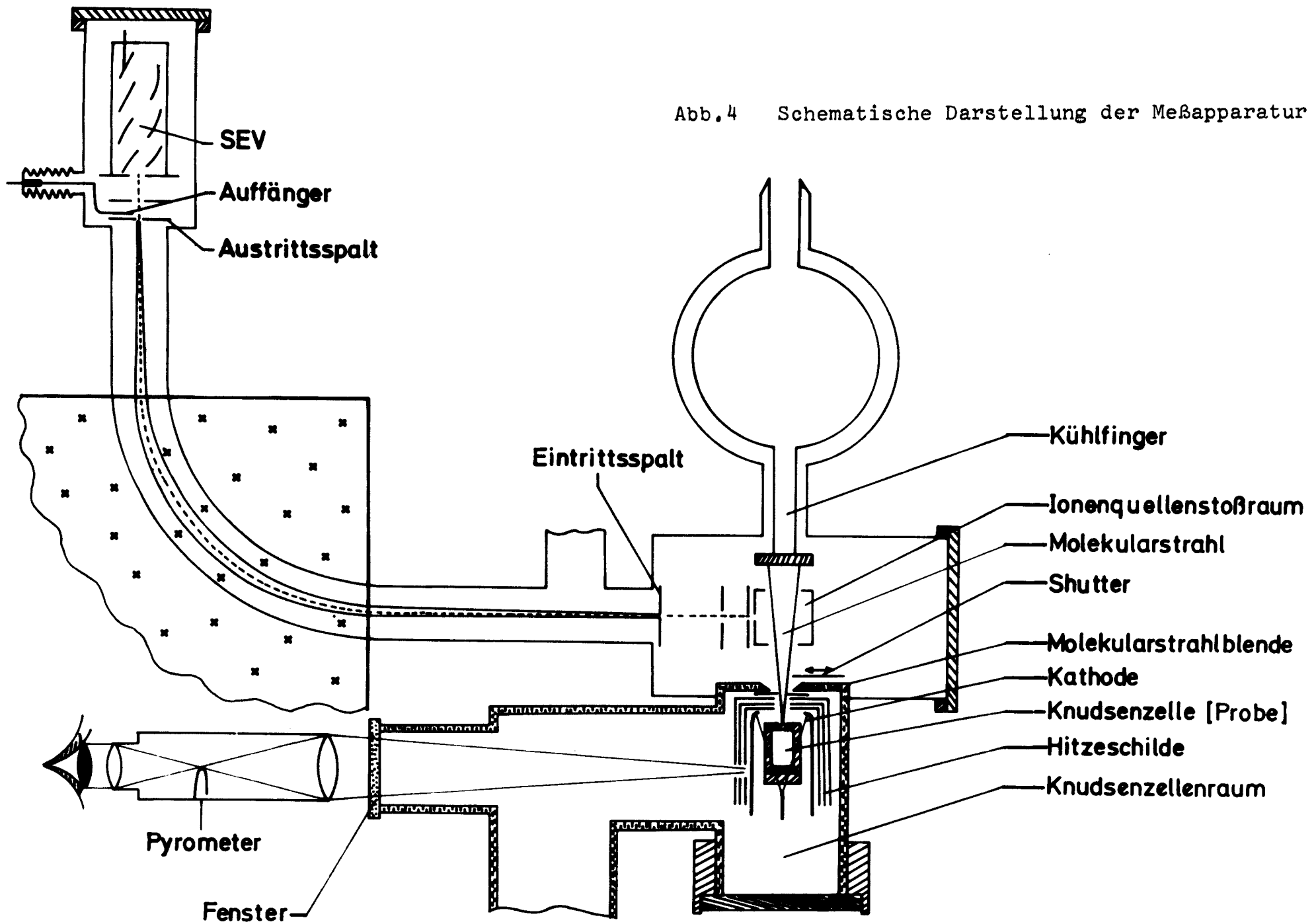
Abb.3 Schematische Darstellung der in dieser Arbeit verwendeten Knudsenzellen a) Mo-Tiegel mit Mo-Zelle b) Re-Tiegel mit Mo-Zelle

Aus der Effusionsöffnung im Deckel der Zelle tritt ein Molekularstrahl von der erhitzten Probe in einen Ionenquellenstoßraum, wo aus den verdampften Molekülarten durch Elektronenstoß Ionen entstehen. Die auftreffenden Elektronen können verschiedene Bruchstücke aus den Molekülen erzeugen. Einige der wichtigsten Ionisierungsprozesse seien hier erwähnt.



Bei Elektronenbeschuß von Molekülen mit größerer Elektronenaffinität können auch negative Ionen gebildet werden. Doch die Wahrscheinlichkeit zur Bildung negativer Ionen ist geringer als für positive Ionen, da der Elektroneneinfang nur bei sehr kleinen Elektronenenergien und in einem sehr eng begrenzten Energiebereich möglich ist (Resonanzeinfang). Um die verschiedenen Ionisationsprodukte für ein und denselben Stoff bei bestimmten Ionisierungsenergien zu kennen, ist es notwendig, Ionisierungsausbeutekurven oder Appearance-Potential-Kurven zu erstellen. Erst dann kann man die beobachteten Ionen mit Sicherheit entsprechenden Molekülen zuordnen, die sich in der Dampfphase befinden. Daraus wiederum kann man Rückschlüsse und Berechnungen über thermodynamische Eigenschaften bei der Verdampfung von Substanzen anstellen. Abb.4 zeigt eine schematische Darstellung der gesamten Meßanordnung. Die von den aus der Knudsenzelle effundierenden Molekeln gebildeten Ionen werden massenspektrometrisch analysiert, d.h. beim Durchgang durch ein Magnetfeld werden Ionen mit verschiedener Masse auf ihrer Flugbahn verschieden stark abgelenkt und daher getrennt. Die getrennten Ionen werden in einem Ionenkollektor gesammelt, ihre Intensität gemessen und so die Zusammensetzung der Gasphase ermittelt.

Abb.4 Schematische Darstellung der Meßapparatur



## 2.2. Die vereinfachte Apparatur

Für die erwähnten massenspektrometrischen Hochtemperatur-Untersuchungen wurde ein richtungsfokussierendes Massenspektrometer verwendet. Typ CH-5 ( $90^\circ$ -Sektorfeld, Ablenkradius 214 mm) mit einer Knudsenzelleneinrichtung; beides von der Fa. VARIAN MAT, Bremen.

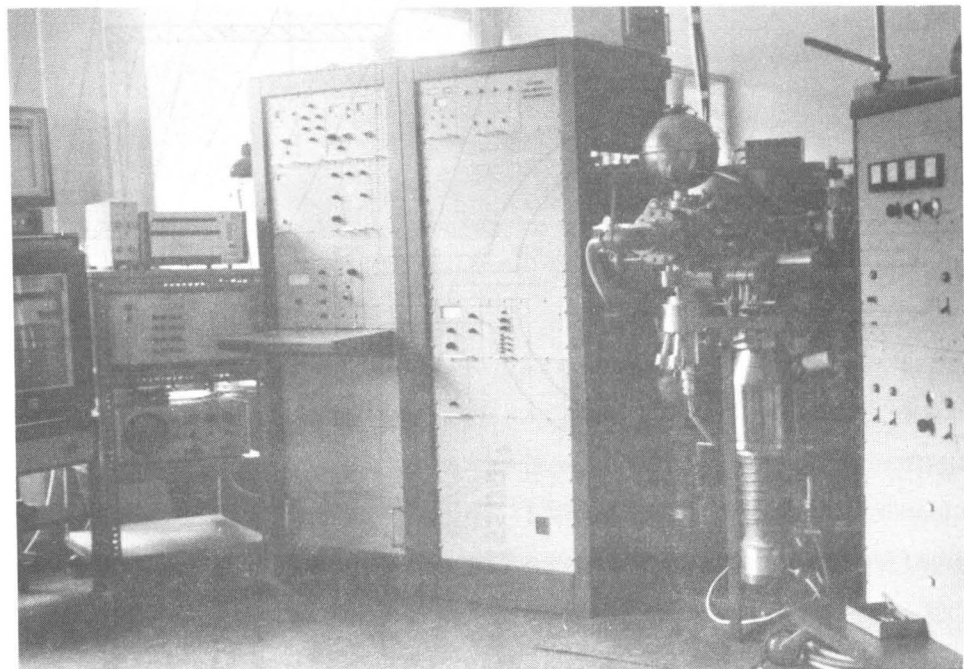


Abb.5 Frontansicht der Meßapparatur

Bis  $1200^\circ\text{K}$  wird die Probe in der Knudsenzelle durch die Wärmestrahlung einer Wolframdrahtkathode, die die Knudsenzelle kronenförmig (sechser-zick-zack) umspannt, geheizt. Temperaturen oberhalb  $1200^\circ\text{K}$  bis  $2500^\circ\text{K}$  können durch Elektronenbombardement erzielt werden. Um diese Temperaturerhöhung zu erreichen, wird die Kathode auf ein Potential von  $-1000\text{ V}$  gegen die Zelle gelegt. Die erreichbare Temperatur ist jedoch vom Tiegelmaterial dadurch begrenzt, daß



während der Messung das Zellenmaterial nicht schmelzen darf, und dadurch die Effusionsöffnung für den Molekularstrahl verstopft wird. Da die Elektronenemission der Kathode von ihrem Heizstrom abhängig ist, kann die Temperatur über den Heizstrom geregelt werden. Um die Wärmeabgabe des Kathodenraumes im gesamten Knudsenzellenraum gering zu halten, ist der Kathodenraum von 3 Hitzeschilden aus poliertem Tantal umgeben, die einen hohen Reflexionskoeffizienten im IR haben. Knudsenzelle, Kathode und Hitzeschilde können von außen her gemeinsam justiert werden, um den Molekularstrahl möglichst senkrecht in den Ionenquellenstoßraum eindringen zu lassen. Im Ionenquellenstoßraum entstehen durch Elektronenstoß Ionen aus den Molekülspezies.

Als Ionisierungsstromstärke können beim CH-5-Massenspektrometer 100, 200 und 300  $\mu\text{A}$  bei einer Ionisierungsenergie von 74 eV eingestellt werden.

Appearance-Potential-Messungen wurden bei einem Elektronenemissionsstrom von 23  $\mu\text{A}$  und Ionisierungsenergien zwischen 4 und 30 eV gemacht.

In den Ionenquellenstoßraum ragt ein mit flüssigem Stickstoff gekühlter Kühlfinger, der den nicht ionisierten Anteil des Molekularstrahls kondensieren läßt. Die im Ionenquellenstoßraum gebildeten Ionen werden abgesaugt und mit einer Spannung von 3 kV in Richtung auf das magnetische Sektorfeld beschleunigt.

Die auf den Austrittsspalt des Spektrometers fokussierten Ionen können über einen Faradaykäfig oder einen Multiplier nachgewiesen werden. Der Verstärkungsfaktor wurde bei jeder Messung neu bestimmt und betrug ca.  $1 \cdot 10^6$ . Die Spannungen, die den Ionenströmen proportional sind, wurden mit einem Einkanal-Kompensationsschreiber Speedomax der Fa. Leeds-Northrup registriert. Die Übersichtsmessungen über große Massenbereiche zur qualitativen und quantitativen Kenntnis der auftretenden Ionen erfolgte mit einem 4-Kanal-Galvanometerschreiber "Oscillophil" der Fa. Siemens.

Während der einzelnen Messungen wurde bei einem Druck von weniger als  $10^{-6}$  Torr gearbeitet. Dieses Vakuum wurde mit Hg-Diffusionspumpen erzeugt, um im Gegensatz zu Oeldiffusionspumpen einen nur geringen Untergrund (nämlich die Hg-Linien) zu haben.

Im einzelnen ist das Gerät mit folgenden Pumpen ausgestattet:

- 1 Quecksilberdiffusionspumpe für den Knudsenzellenraum mit einem Saugvermögen von 500 l/sec mit einer zusätzlichen Vorpumpe und
- 2 Quecksilberdiffusionspumpen für den restlichen Massenspektrometerraum von je 150 l/sec Saugvermögen.

Alle Kühlfallen werden mit flüssigem Stickstoff gekühlt. Nähere Angaben zum Gerät können den Gerätebeschreibungen des Herstellers entnommen werden.

(VARIAN MAT GmbH, CH<sub>5</sub>-Massenspektrometer)

### 3. Theorie der Auswertung

#### 3.1. Thermodynamische Abhängigkeit der einzelnen Parameter zur Bestimmung des Gleichgewichtsdruckes

Um den Partialdruck einer Substanz zu bestimmen, wird die Probe in einem Tiegel im Innern einer Knudsenzelle platziert. Wird nun die Probe erhitzt, so stellt sich in Abhängigkeit von der Temperatur ein Dampfdruck über der Probe ein. Im Deckel der Knudsenzelle befindet sich eine kleine Öffnung, durch die der Dampf entweichen kann. Damit der Druck des Dampfes über der Probe nicht durch eventuell zu starkes Ausströmen aus der Effusionsöffnung verringert wird, sondern dem wirklichen Sättigungsdampfdruck entspricht, ist es nötig, das Verhältnis von effektiver

Fläche der Effusionsöffnung und Probenoberfläche möglichst klein zu machen. Im allgemeinen genügt nach Svedberg<sup>8)</sup>, wenn das Verhältnis  $< 10^{-2}$  ist. Bedingung ist jedoch, daß der Druck in der Zelle nicht geringer als der Sättigungsdampfdruck ist. Unter diesen Voraussetzungen können aus der Effusionsöffnung immer weniger Moleküle entweichen, als von der Probe zur Herstellung des Gleichgewichtsdruckes neue Moleküle nachgeliefert werden. Die Teilchen des Molekularstrahls, der die Knudsenzelle verläßt, bewegen sich praktisch gradlinig und nahezu parallel im hochevakuierten Raum. Da die Intensitätsverteilung der Teilchen (siehe Abb.6) dem Cosinus des Austrittswinkels im Idealfall proportional ist, der von der Normalen auf die Effusionsöffnung und der Teilchenbahn gebildet wird, kann durch Blenden hinter der Effusionsöffnung der Molekularstrahl begrenzt werden.

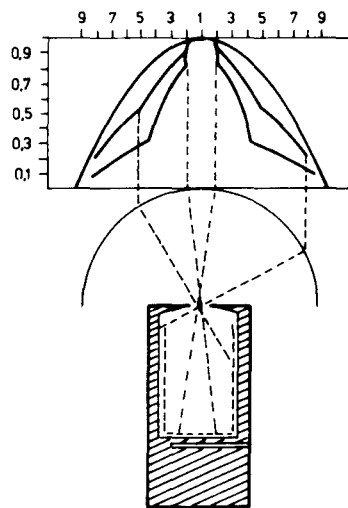


Abb.6 Effusionsverteilung über einer Knudsenzelle

Macht man den Durchmesser der Effusionsöffnung klein gegen die mittlere freie Weglänge  $\lambda$ , so verhindert man ein Zusammenstoßen der Teilchen fast vollkommen. Um diese molekulare Strömung zu gewährleisten, muß man außerdem noch berücksichtigen, daß auch zwischen dem Druck in der Knudsenzelle und der Effusionsöffnung die Relation<sup>9)</sup>  $r < \frac{0.027}{p}$  gilt, wobei

$r$  in mm und  $p$  in Torr einzusetzen sind. Sind alle diese Voraussetzungen erfüllt, d.h. liegt eine molekulare und nicht eine hydrodynamische Strömung des Molekularstrahls in der Öffnung vor, so gilt für den Partialdruck eines Moleküls  $X$  in einer Knudsenzelle die Gleichung<sup>5)</sup>

$$P_{iu} = J_{iu}(SEV) T_u \left( \frac{P_{is}}{J_{is}(SEV) T_s} \right) \left( \frac{\mathcal{Q}_{is}}{\mathcal{Q}_{iu}} \right) \left( \frac{\gamma_{is}}{\gamma_{iu}} \right) \quad (1)$$

In dieser Gleichung bedeuten die Indices  $u$  bzw.  $s$  unbekannter Stoff bzw. Standard und  $i$  heißt Ion.

Der Quotient  $\left( \frac{P_{is}}{J_{is}(SEV) T_s} \right)$  ist die Empfind-

lichkeit der Meßanordnung.

$\mathcal{Q}$  ist das Symbol für die Ionisierungsquerschnitte.

$\gamma$  gibt die Zahl der pro einfallendes Ion an der Konversionsdynode im Verstärker gebildeten Ionen an.



### 3.2. Berechnung thermodynamischer Größen aus den Meßergebnissen zur Bestimmung der Reaktionsenthalpie nach dem 2. Hauptsatz der Thermodynamik

Da während der gesamten Messung die Gasphase in der Knudsenzelle mit der festen Phase der Probe im thermodynamischen Gleichgewicht steht, und die Relation zwischen Gasphasendruck und mit dem SEV registrierter Intensität nach der Gleichung ① gegeben ist, kann man bei der Berechnung thermodynamischer Größen aus den gemessenen Partialdrücken die van't Hoff'sche Reaktionsisobare anwenden, wie die folgende Ableitung zeigt:

Das Innere einer Knudsenzelle kann man als geschlossenes System betrachten. In diesem versucht eine Substanz bei Temperaturerhöhung solange von der festen Phase in die gasförmige Phase überzugehen, bis in beiden Phasen das chemische Potential gleich ist. Ist dies erreicht, so herrscht Gleichgewicht, und wir können die Gleichgewichtsdrücke bei verschiedenen Temperaturen messen.

Allgemein gilt nach Gibbs-Duhem für das chemische Potential die Beziehung  $\mu_{st} = \frac{G}{n}$  für einen reinen Stoff.

$\mu_{st}$  ist das Standardpotential des reinen Stoffes, und  $n$  die Molzahl,  $G$  die freie Enthalpie, oder allgemein

$$(G)_{p,T} = \sum n_i \cdot \mu_i \quad \text{②}$$

für Komponente  $i$ .

Aus dem thermodynamischen Schema

$$\begin{array}{ccc} S & U & V \\ H & & F \\ p & G & T \end{array}$$

ergibt sich die Beziehung  $\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V$

woraus nach (2) folgt  $\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p}\right)_{T, n_i} = V_i$

Hieraus erhält man durch Integration

$$\mu_{i(p_2)} - \mu_{i(p_1)} = \int_{p_1}^{p_2} V_i dp \quad \text{da } p \cdot V = RT$$

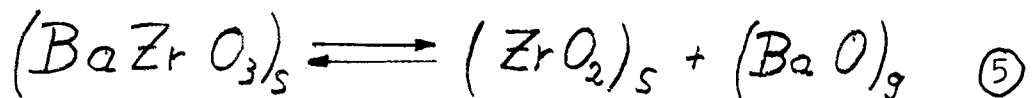
folgt

$$\mu_{i(p_2)} - \mu_{i(p_1)} = RT \int_{p_1}^{p_2} \frac{dp}{p} = RT \ln \frac{p_2}{p_1} \quad (3)$$

oder nach (2)

$$\Delta G = RT \ln [a_i] \quad (4)$$

wobei  $a_1$  die Aktivität bedeutet, und zwar im Falle der Reaktionsgleichung, die für die thermische Zersetzung des  $\text{BaZrO}_3$  gilt



die Gleichgewichtsaktivität von  $\text{BaO}$ .

Eine chemische Reaktion kann man sich in eine Standardreaktion und in eine Restreaktion zerlegt denken. Die Standardreaktion läuft zwischen den Reaktionsteilnehmern in ihren Standardzuständen ab und hängt deshalb nur von Druck und Temperatur ab. Die Restreaktion enthält die Konzentrations- einflüsse und die Abweichungen realer Mischphasen von den Eigenschaften der Standardzustände. Das bedeutet für Gleichung (2) nach (4) bei der obigen Reaktion

$$\Delta G = \Delta G_{ST} + RT \sum n_i \ln [a_i] \quad (6)$$

Die Gleichgewichtsbedingung für eine isotherm und isobar ablaufende chemische Reaktion ist

$$\Delta G = \sum n_i \mu_i = 0$$

somit erhält man aus (4)

$$\sum n_i \ln a_i = - \frac{\Delta G_{ST}}{RT} = - \frac{\sum n_i \mu_{i,ST}}{RT} = \ln K \quad (7)$$

K ist eine Konstante, die nur von p und T abhängig ist. Sie ist unabhängig von der Zusammensetzung des Systems, da die Standardpotentiale auch nur von Druck und Temperatur abhängig sind. Man bezeichnet sie als thermodynamische Gleichgewichtskonstante der Reaktion.

Für die thermische Zersetzung (5) ist diese thermodynamische Gleichgewichtskonstante identisch mit der Gleichgewichtsaktivität von BaO, was nach (3) und (4) bei einem Standarddruck von  $p_1 = 1$  gleich dem Zersetzungsdruck  $p_2$  ist. Dieser ist durch die Temperatur eindeutig festgelegt.

Aus (7) folgt  $R \ln K = - \frac{\sum n_i \mu_{i,ST}}{T} = - \frac{\Delta G_{ST}}{T}$

Daraus ergibt sich für das vollständige Differential von  $\ln K$

$$R d \ln K = - \sum n_i \left[ \left( \frac{\partial (\mu_{iST}/T)}{\partial T} \right)_p dT + \left( \frac{\partial (\mu_{iST}/T)}{\partial p} \right)_T dp \right]$$

$$= - \left( \frac{\partial (\Delta G_{ST}/T)}{\partial T} \right)_p dT - \frac{1}{T} \left( \frac{\partial (\Delta G_{ST})}{\partial p} \right)_T dp$$

Durch Einsetzen von  $\frac{\Delta H}{T}$  für  $-\left( \frac{\partial (\Delta G)/T}{\partial T} \right)_p$  nach der Gibbs-Helmholtz-Gleichung ergibt sich für den Temperaturkoeffizienten der Gleichgewichtskonstanten die vorher erwähnte van't Hoff'sche Reaktionsisobare

$$\left( \frac{d(\ln K)}{dT} \right)_p = \frac{\Delta H_{ST}}{RT^2}$$

Dafür kann man schreiben

$$\frac{d \log K_p}{d(1/T)} = -0,4343 \frac{\Delta H_{ST}}{R}$$

Ist der Temperaturbereich eng genug, so kann man  $\Delta H$  als temperaturunabhängig annehmen und schreiben

$$\log K_p = - \frac{\Delta H}{2,303 RT} + C \quad (8)$$

Aus dieser Gleichung läßt sich ersehen, daß die Reaktionsenthalpie das Steigungsmaß einer Geraden in einem Koordinatensystem ist, auf dessen Ordinate die logarithmischen Dampfdruckwerte und auf der Abzisse die reziproke Temperatur aufgetragen sind. (siehe Abb.35-43).

Hat  $\Delta H$  einen negativen Wert, und handelt es sich um einen exothermen Vorgang, so nimmt die Gleichgewichtskonstante mit steigender Temperatur ab, wohingegen bei positiven  $\Delta H$ -Werten und endothermen Vorgängen die Gleichgewichtskonstante mit steigender Temperatur zunimmt.

### 3.3. Berechnung der Reaktionsenthalpie nach dem 3. Hauptsatz der Thermodynamik

Während nach dem 2. Hauptsatz die Bestimmung der Enthalpie einer Reaktion aufgrund der Kenntnis der Abhängigkeit des Partialdruckes von der Temperatur möglich ist, besteht nach dem 3. Hauptsatz die Möglichkeit zur Bestimmung der Reaktionsarbeit aus rein kalorischen Messungen mit Hilfe der absoluten Entropien. Die Kenntnis der absoluten Entropien des Ausgangsstoffes und der Reaktionsprodukte erlaubt die Berechnung der Reaktionsenthalpie für jeden Meßpunkt, wenn die Änderung in der Gibb'schen Energiefunktion für die Reaktion bekannt ist.

Die Gibb'sche Energiefunktion ist definiert als

$$gef_T = (G_T^O - H_O^O) / T \quad (9)$$

und läßt sich leicht berechnen aus der Gleichung

$$S_T^O = - (G_T^O - H_T^O) / T = (H_T^O - H_O^O) / T - (G_T^O - H_O^O) / T,$$

woraus folgt

$$S_T^O = (H_T^O - H_O^O) / T - gef_T$$

oder

Laut Definition kann man dann für eine Reaktions-  
änderung schreiben

$$G_T^O = T \cdot \text{gef}_T + H_O^O = T \cdot S_T^O + H_O^O = - RT \ln K_p$$

daraus ergibt sich

$$\begin{aligned} H_O^O &= - RT \ln K_p - T \cdot \text{gef}_T \\ &= - T (R \ln K_p - \text{gef}_T) = T (G_T^O/T - S_T^O) \end{aligned} \quad (11)$$

Hierbei gilt

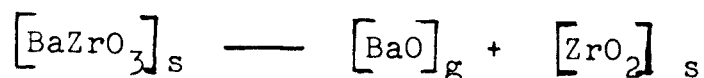
$$\text{gef}_T = \text{gef}_{\text{Produkte}} - \text{gef}_{\text{Ausgangsstoffe}} \quad (12)$$

Die Enthalpie läßt sich also bei Kenntnis des Druckes und der freien Energiefunktionen der einzelnen Komponenten für jeden Meßpunkt berechnen. Um die nach dem 2.Hauptsatz erhaltenen Enthalpiewerte mit den nach dem 3.Hauptsatz erhaltenen Werten vergleichen zu können, ist eine Umrechnung der ersteren Werte auf 0°K erforderlich.

### 3.3.1.

#### Berechnung der spez. Wärme und der Entropie von BaZrO<sub>3</sub> aus BaTiO<sub>3</sub>

Um die Methode des 3.Hauptsatzes überhaupt anwenden zu können, ist es nötig, die Standardentropie zu kennen. Die Standardentropie der betrachteten Reaktion



kann aus der Standardentropie der Ausgangs- und Endstoffe berechnet werden. Für die Endprodukte der obigen Gleichung findet man tabellierte Werte<sup>10-12)</sup>. Für den Ausgangsstoff jedoch gibt es nur Entropiewerte bis 298°K. Da die Partialdruckmessungen aber im Bereich von 1700 - 2000°K vorgenommen wurden, war es unbedingt erforderlich, die thermodynamischen Daten von BaZrO<sub>3</sub> in diesem Temperaturbereich zu kennen. Eine exakte Berechnung dieser Daten aus eventuell bekannten Werten der spezifischen Wärme bzw. deren Messung war nicht möglich. So fiel der Entschluß zu einer relativ genauen Abschätzung dieser thermodynamischen Größen unter Nutzung der Überlegungen und Formeln von Randell und Lewis<sup>13)</sup>.

Um Aussagen über die Entropie eines Stoffes zu machen, muß man die spezifische Wärme des Stoffes in Abhängigkeit von der Temperatur kennen. Für Festkörper ist die spez. Wärme ein Maß für die dreidimensionalen Schwingungen der Atome im Gitter und damit eine Funktion der Gesamtschwingungsenergie U.

Debye leitet dafür folgende Gleichung ab

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = C_V = 9R + \left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^3}{e^x - 1} dx - \frac{\Theta_D}{T} \cdot \frac{1}{e^{\Theta_D/T} - 1} \quad (13)$$

wobei  $\Theta_D$  die durch die maximale Frequenz  $\nu_D$  definierte charakteristische Temperatur ist, (der größte Teil der Atome schwingt mit dieser Frequenz) und  $x = \frac{h \cdot \nu}{k \cdot T}$ , worin h das Planck'sche Wirkungsquantum und k die Boltzmann'sche Konstante bedeuten. Bei genügend hohen Temperaturen, (was bei unseren Messungen zutrifft), nähert sich  $C_V$  dem klassischen Wert  $3R$ , weil dann die Werte x sowie  $\frac{\Theta_D}{T}$  klein sind und man nach der Entwicklung der Funktionen  $e^x$  bzw.  $e^{\Theta_D/T}$  in eine Reihe und bei



Vernachlässigung der hohen Potenzen von  $x$  und  $\frac{\Theta_D}{T}$  annähernd schreiben kann

$$e^x - 1 \sim x \quad \text{und} \quad e^{\frac{\Theta_D}{T}} - 1 \sim \frac{\Theta_D}{T}$$

Daraus folgt für die Debye-Gleichung

$$\begin{aligned} C_V &= 9R \left[ 4 \left( \frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \int_0^{\frac{\Theta_D}{T}} x^2 dx - 1 \right] \\ &= 9R \left[ 4 \left( \frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \cdot \frac{1}{3} \left( \frac{\Theta_D}{T} \right)^3 - 1 \right] = 9R \left( 4 \cdot \frac{1}{3} - 1 \right) = 3R \\ &= 5,96 \text{ cal/grad} \end{aligned}$$

Nach der Theorie von Debye folgt für die Entropie als Funktion von  $T/\Theta_D$  bei den hohen Temperaturen, wo  $C_V \approx 3R$  ist,

$$S = 3R (\ln T - \ln \Theta_D + 1,333) \quad (14)$$

wobei  $\Theta \approx \frac{h}{k} \cdot \nu_{gr.}$  und  $\nu \approx \sqrt{\frac{k}{M}}$  gilt.

$k$  ist die Kraftkonstante für die van der Waals'schen Kräfte.

Liegen nun zwei Kristallsysteme vor, die ähnlich gebaut sind, so besteht bei einer für beide Kristallarten gegebenen hohen Temperatur bei der  $C_V \approx 3R$  ist, zwischen den Entropien der beiden verwandten Festkörper die Beziehung

$$S_x - S_y = \frac{3}{2} R \left( \ln \frac{M_x}{M_y} - \ln \frac{k_x}{k_y} \right) \quad (16)$$

Sehr oft sind jedoch die Kraftkonstanten bei einem Festkörper nicht genau bekannt. Um dennoch die Entropie dieses Festkörpers berechnen zu können, wurde nach einer Substanz gesucht, die als Festkörper ähnliche Eigenschaften hat wie die zu untersuchende. Sind nun die physikalischen Eigenschaften, z.B. Kristallstruktur, Gitterenergie, sehr ähnlich, so kürzt sich der letzte Quotient in der Klammer der Gleichung (16) heraus, und aus dem Verhältnis der Atomgewichte der beiden Substanzen ist es möglich, bei bekannter Entropie des eines Festkörpers die Entropie des anderen zu berechnen. Was jedoch für reine Elemente gilt, kann man auch auf Verbindungen anwenden, da die Entropie sich nach der Kopp-Neumann'schen Regel bei Verbindungen aus den Entropien der einzelnen Komponenten berechnen läßt. Für Verbindungen, deren Kraftkonstanten annähernd gleich sind, gilt dann

$$S_y = S_x + \frac{3}{2} R n \ln \frac{M_B}{M_A} \quad (17)$$

Diese Relation<sup>13)</sup> besagt, daß sich die Entropie der Substanz y berechnen läßt aus der Entropie der Substanz x, wenn man berücksichtigt, wieviel (n) Atome von A in x durch n Atome von B in y ersetzt worden sind. Bisher kenne ich noch keine Arbeit, in der die Gleichung (17) für Substanzen benutzt wurde, die sich aus 3 verschiedenen Elementen zusammensetzten. Daher war es erforderlich, an Substanzen mit bekannter Entropie die Leistungsfähigkeit der Näherungsformel (17) bei Mehrkomponentensystemen zu überprüfen.

Als Ausgangssubstanz für die Berechnungen eignete sich  $\text{BaTiO}_3$ , dessen Entropiewerte<sup>14)</sup> bekannt sind. Aus den Entropiewerten von  $\text{BaTiO}_3$  wurden mit der Näherungsformel (17) die Entropiewerte sowohl für  $\text{CaTiO}_3$  als auch für  $\text{SrTiO}_3$  berechnet und mit den

T	$S_{\text{Tab}}$ BaTiO <sub>3</sub>	$S_{\text{Tab}}$ CaTiO <sub>3</sub>	$S_{\text{Ber}}$ CaTiO <sub>3</sub>	% Abweichung	$S_{\text{Tab}}$ SrTiO <sub>3</sub>	$S_{\text{Ber}}$ SrTiO <sub>3</sub>	% Abweichung
[°K]	$\left[ \frac{\text{cal}}{\text{grad} \cdot \text{mol}} \right]$	$\left[ \frac{\text{cal}}{\text{grad} \cdot \text{mol}} \right]$	$\left[ \frac{\text{cal}}{\text{grad} \cdot \text{mol}} \right]$		$\left[ \frac{\text{cal}}{\text{grad} \cdot \text{mol}} \right]$	$\left[ \frac{\text{cal}}{\text{grad} \cdot \text{mol}} \right]$	
400	33,56	30,11	29,89	0,7%	33,28	32,22	3,2%
500	39,7	36,24	36,03	0,6%	39,17	38,36	2,1%
600	44,88	41,47	41,21	0,6%	44,18	43,54	1,4%
700	49,36	46,03	45,69	0,7%	48,54	48,02	1 %
800	53,31	50,05	49,64	0,8%	52,40	51,97	1 %
900	56,86	53,63	53,19	0,8%	55,86	55,52	0,6%
1000	60,06	56,87	56,39	0,8%	59,00	58,72	0,5%
1100	62,98	59,84	59,31	0,9%	61,86	61,64	0,4%
1200	65,68	62,58	62,01	0,9%	64,48	64,34	0,2%
1300	68,19	65,12	64,52	0,9%	66,90	66,85	0,1%
1400	70,52	67,5	66,85	1 %	69,14	69,15	0,06%
1500	72,72	69,74	69,05	1 %	71,24	71,38	0,2%
1600	74,78	72,18	71,11	1,5%	73,20	73,44	0,3%
1700	76,74	74,12	73,07	1,4%	75,05	74,4	0,5%
1800	78,61	75,96	74,94	1,3%	76,81	77,27	0,6%
1900	80,39	77,69	76,72	1,2%			
2000	82,09	79,34	78,42	1,2%			

Tab.2 Zusammenstellung und Vergleich der in der Literatur tabellierten und mit Gl.(17) berechneten Entropien

tabellierten<sup>15-16)</sup> Entropiewerten dieser beiden Substanzen verglichen. Die Abweichung beträgt im betrachteten Temperaturbereich nur etwa 1% (vgl. Tabelle 2). Da aber für die Temperaturbestimmung bei den Messungen bereits 1% Fehler angenommen werden muß, läßt sich die Näherungsformel auch für die Berechnung der Entropie der zu untersuchenden Substanz  $\text{BaZrO}_3$  gut anwenden. Die große Genauigkeit der Übereinstimmung der tabellierten und berechneten Entropiedaten ist umso erstaunlicher, wenn man berücksichtigt, daß es sich bei  $\text{BaTiO}_3$  um eine Verbindung mit tetragonaler Struktur (ABABAB), bei  $\text{CaTiO}_3$  um eine Verbindung mit orthorombischer Struktur und bei  $\text{SrTiO}_3$  um eine Verbindung mit kubischer Struktur (ABCABC) handelt.

Im Goldschmidt'schen Toleranzfaktor 
$$t = \frac{R_A + R_B}{\sqrt{2}(R_B + R_O)}$$

wobei  $R_A$ ,  $R_O$  und  $R_B$  die Ionenradien der Ionen A (Ca, Sr, Ba), B (Ti) und O sind, unterscheiden sich die 3 Substanzen wie folgt:

$\text{BaTiO}_3$	1,02	$\text{SrTiO}_3$	0,97	$\text{CaTiO}_3$	0,89
------------------	------	------------------	------	------------------	------

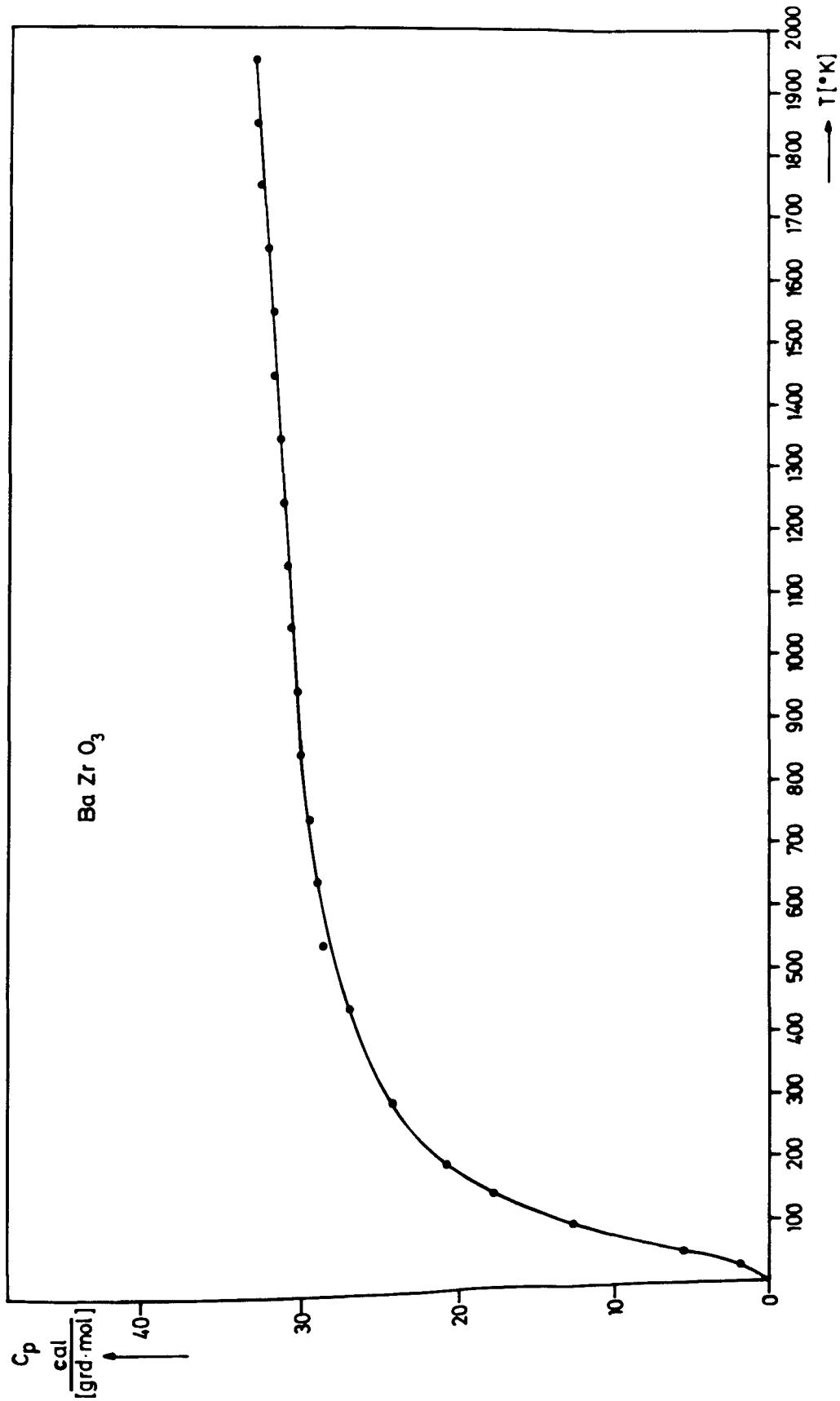
Alle diese Verbindungen haben ebenso wie  $\text{BaZrO}_3$  die Kristallstruktur der Doppeloxide vom Typ der Perowskite. Die Perowskitstruktur hat einen Toleranzfaktor zwischen 0.8 - 1.0.  $\text{BaZrO}_3$  hat einen Toleranzfaktor von 0.96<sup>(16)</sup> und liegt damit in der Nähe von  $\text{SrTiO}_3$ . Es dürfte daher keine größere prozentuale Abweichung zwischen den berechneten und den tatsächlichen Entropiewerten als bei  $\text{SrTiO}_3$  zu erwarten sein. Aus den für  $\text{BaZrO}_3$  berechneten Entropiewerten (vgl. Tab. 3) wurden die Werte für die spezifische Wärme dieser Substanz berechnet (vgl. Abb. 7), und gegen die Temperatur aufgetragen. Die Werte bis 298°K sind tabelliert und man erhält bereits in diesem Bereich eine gute Anpassung der berechneten Werte an die tabellierten Werte.

Tab.3 Zusammenstellung der berechneten Entropie- und Enthalpiewerte von  $\text{BaZrO}_3$ .

T [°K]	$S_{\text{Tab.}}$ $\text{BaTiO}_3$ [ $\frac{\text{cal}}{\text{grad} \cdot \text{mol}}$ ]	$S_{\text{T Ber.}}$ $\text{BaZrO}_3$ [ $\frac{\text{cal}}{\text{grad} \cdot \text{mol}}$ ]	$H_{\text{O Ber.}}$ $\text{BaZrO}_3$ [ $\frac{\text{cal}}{\text{mol}}$ ]
400	33,56	35,48	7089
500	39,7	41,62	9784
600	44,88	46,8	12599
700	49,36	51,28	15500
800	53,3	55,23	18463
900	56,86	58,78	21473
1000	60,06	62,52	24515
1100	62,98	64,9	27585
1200	65,68	67,6	30685
1300	68,19	70,11	33810
1400	70,52	72,44	36961
1500	72,72	74,64	40138
1600	74,78	76,7	43341
1700	76,74	78,66	46571
1800	78,61	80,53	49826
1900	80,39	82,31	53106
2000	82,09	84,01	56411

Die der Literatur<sup>14)</sup> entnommenen Entropiewerte für  $\text{BaTiO}_3$ , welche als Grundlage der Berechnung dienten, sind gleichfalls in Tab.3 angegeben.

Abb.7 Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme  $C_p$



#### 4. Versuchsdurchführung

##### 4.1. Eichverfahren für die Partialdruckbestimmung

Die Empfindlichkeit der Meßanlage, die zur Bestimmung des Partialdruckes nach Gleichung (1) notwendig war, wurde mit Hilfe eines Standards bestimmt. Als Standardsubstanz eignet sich nur eine Substanz, die sehr rein erhältlich ist, und deren Dampfdruck im Meßbereich des Massenspektrometers liegt. Diese Substanz wird in der Zelle erhitzt und das Verhältnis von Ionenstrom und Temperatur bestimmt. Durch Vergleich des registrierten Ionenstromes mit dem aus der Literatur bekannten Gleichgewichtsdampfdruck des Standards kann man die Empfindlichkeit der Meßanordnung bestimmen.

Als Standardsubstanz wurde fünf-neuner-Silberblech der Fa. Degussa verwendet. Silber erschien geeignet, weil

1. der Dampfdruck im gewünschten Bereich lag,
2. zwischen Zellenmaterial, Probensubstanz und Silber keine Wechselwirkungen zu erwarten waren,
3. der Dampfdruck des Silbers bei den Temperaturen, bei denen die Messungen der zu untersuchenden Proben begannen, so hoch lag, daß innerhalb kurzer Zeit das Silber verdampft werden konnte und damit im später registrierten Spektrum der Probe nicht mehr stören konnte.

Wegen der täglichen geringen Schwankungen der Empfindlichkeit wurde zusammen mit jeder Probe etwas Silber in die Knudsenzelle eingebracht und vor der eigentlichen Probenmessung die Empfindlichkeit der Apparatur bestimmt. Zur Empfindlichkeitsbestimmung wurden je Messung 5-7 Silberintensitäten bei verschiedenen Temperaturen aufgezeichnet und die von Honig<sup>18)</sup> angegebenen Werte der Dampfdrucktabelle



verwendet. Die Meßpunkte lagen im Bereich zwischen  $1200^{\circ}$  und  $1240^{\circ}\text{K}$ . Die Empfindlichkeit schwankte bei den verschiedenen Probenmessungen von  $0,9 \cdot 10^7$  bis  $1,5 \cdot 10^7 \text{ Torr} \cdot \text{A}^{-1} \cdot ^{\circ}\text{K}^{-1}$ .

Nach der Empfindlichkeitsmessung wurde durch langsame Temperaturerhöhung der "Schmelzvorgang des Silbers aufgezeichnet" und durch Vergleich der Schmelztemperatur  $961^{\circ}\text{C}$  mit der abgelesenen Pyrometertemperatur gleichzeitig das Pyrometer geeicht.

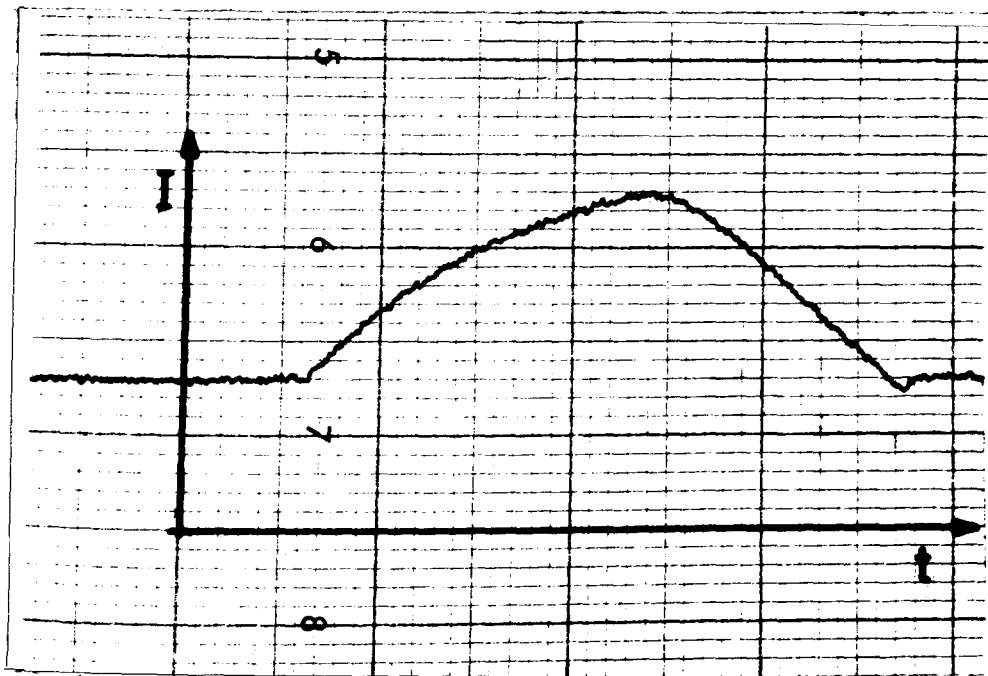


Abb.8 Verlauf der Ionenintensität von  $^{109}\text{Ag}^+$  bei Erhöhung bzw. Erniedrigung der Zelltemperatur, wobei die Schmelztemperatur über- bzw. unterschritten wurde.

#### 4.2. Temperaturmessung

Die Meßapparatur war mit einem Thermoelement als Fühler ausgestattet. Dieser Fühler ragte in eine Bohrung, die sich im Boden der Knudsenzelle befand. Je nach Einbau der Zelle in den Halterungsfuß kam der Fühler mehr oder weniger stark mit dem Zellenmaterial in Berührung. Zuweilen ragte er in die Bohrung, ohne das Tiegelmaterial zu berühren und die Wärmeübertragung konnte dann nur durch Strahlung der erhitzten Zelle erfolgen. Aus diesem Grunde ist eine exakte Reproduzierbarkeit und damit Messung mit diesem Thermoelement nicht möglich. Die Temperaturmessung erfolgte daher nur pyrometrisch. An der Knudsenzelle wurde hierzu seitlich (siehe Abb.3) eine Bohrung von 1 mm Durchmesser und 6-8 mm Tiefe angebracht, die sich direkt unter dem Boden des Probenraumes befand.

Das Emissionsvermögen ist von der Oberflächenbeschaffenheit und dem Material abhängig. Nach Buckley<sup>19)</sup> besteht Zusammenhang zwischen dem Emissionsvermögen des Rohrbodens und dem Verhältnis Länge zu Radius. Die Emission von Molybdän beträgt 0,37-0,44<sup>20)</sup>, und hierfür muß nach Buckley das Verhältnis  $\frac{L}{2r} \approx 3,5$  sein, damit die Hohlraumstrahlung einer Bohrung in Molybdän mit hinreichender Genauigkeit (1%) der eines schweren Strahlers entspricht. Bei den hier verwendeten Knudsenzellen war das Verhältnis meistens 6. Hieraus folgt, daß das Emissionsvermögen des Bodens der betreffenden Bohrung praktisch 1 war; die mit dem Pyrometer gemessene wahre Temperatur somit der Temperatur eines schwarzen Strahlers entspricht.

Die Messung erfolgte durch ein Fenster im Knudsenzellenraum mit einem Glühfadenteilstrahlungs-pyrometer der Fa. Pyrowerke, Hannover, über einen Kompensationsabgleicher. Aus Schmelzpunktbestimmungen von Gold, Nickel, Eisen und Platin wurde eine Temperaturkorrektur-

kurve erstellt, die der von Hilpert<sup>5)</sup> gemessenen Kurve innerhalb der Meßgenauigkeit entsprach. Die Meßgenauigkeit betrug ungefähr 1%.

#### 4.3. Probenherstellung

##### 4.3.1. Literatur zur Probenherstellung

In der Literatur findet man 2 verschiedene Möglichkeiten um  $\text{BaZrO}_3$  herzustellen:

- (I) der Weg über organische Zwischenstufen und
- (II) der Weg des Zusammensinterns von  $\text{BaCO}_3$  und  $\text{ZrO}_2$ .

##### I) Synthese über organische Zwischenstufen

Die Herstellung von  $\text{BaZrO}_3$  über die organischen Zwischenstufen hat den Vorteil, daß die homogene Zusammensetzung der Probe gewährleistet ist, ohne die Probe zu schmelzen. Das Schmelzen der Probe erfolgt nämlich erst oberhalb  $2500^\circ\text{K}$ .

Die Methode von Mulder<sup>21)</sup> beruht auf der Lösung aller Komponenten der zu erstellenden Substanz in dem gleichen Lösungsmittel und Weiterverarbeitung der gelösten Substanz, um ein trockenes, homogenes und feinverteiltes Pulver als Endprodukt zu erhalten. Als Lösungsmittel dienen für Zirkon Zitronensäure und  $\text{NH}_3$ , für BaO hingegen Ameisensäure und Wasser.

Um einen optimalen Reinheitsgrad zu erreichen, ist ein Erhitzen der Lösungen auf  $750-800^\circ\text{K}$  und anschließendes Trocknen und Säubern bei nur  $1000-1100^\circ\text{K}$  erforderlich. Auch G.Pâris, G.Szabo und R.A.Pâris<sup>22)</sup> empfehlen eine ähnliche Methode zur Herstellung sehr reiner Bariumzirkonate bei relativ niedrigen Temperaturen.

## II) Herstellung durch Sintern der anorganischen Komponenten

Dieses Verfahren ist die ältere und gebräuchlichere Herstellungsmethode, die jedoch Temperaturen von mindestens  $1800^{\circ}\text{K}$  erfordert.

In der Literatur<sup>23-24)</sup> wird vorgeschlagen, die Proben aus einer Mischung von  $\text{BaCO}_3$  und  $\text{ZrO}_2$  herzustellen. Die Meinung der einzelnen Autoren über Sinterzeit und Temperatur gehen dabei auseinander. Während nach der russ. Literatur 2 Std. bei  $1300^{\circ}\text{K}$  ausreichen, vertreten Sarangi und Kutzendörfer<sup>23)</sup> die Meinung, eine Probe sei bei verschiedenen Temperaturen verschieden lange zu sintern, z.B. bei  $1600^{\circ}\text{K}$  und  $1700^{\circ}\text{K}$  je 2 Std. und abschließend 30 min. bei  $2000^{\circ}\text{K}$ . Da das Ausgangsmaterial bei Demidova und Poluboyarinov<sup>24)</sup> eine Partikelgröße von  $1-5\ \mu$  und bei Sarangi und Kutzendörfer eine Größe  $< 0,5\ \text{mm}$  hatte, liegt die Vermutung nahe, daß die unterschiedliche Reaktionstemperatur an der Korngröße von  $\text{BaCO}_3$  und  $\text{ZrO}_2$  liegt.

Zur näheren Untersuchung dieser Festkörperreaktion, die auch im Reaktor für die Spaltproduktrückhaltung von Interesse ist, stellte Kutzendörfer<sup>25)</sup> Versuche mit verschiedenen Typen von  $\text{ZrO}_2$  mit  $\text{BaCO}_3$  an. Zur Überraschung des Autors hatten das geschmolzene  $\text{ZrO}_2$  (T) mit einer Korngröße von  $27-60\ \mu$  und feines  $\text{ZrO}_2$  (J) mit einer spezifischen Oberfläche von  $4,2\ \text{m}^2/\text{g}$  fast die gleichen Werte für die Aktivierungsenergie. Daß dennoch der Reaktionsgrad bei  $\text{ZrO}_2$  (T) um ein vielfaches geringer war als bei  $\text{ZrO}_2$  (J), sieht der Autor als Beweis dafür an, daß die Reaktion von  $\text{BaCO}_3$  mit  $\text{ZrO}_2$  zu  $\text{BaZrO}_3$  ein zeitabhängiger Prozeß ist, der nur von der Oberflächenreaktion kontrolliert wird, und zwar soll die Reaktionsrate direkt proportional der Primäroberfläche des  $\text{ZrO}_2$  sein.

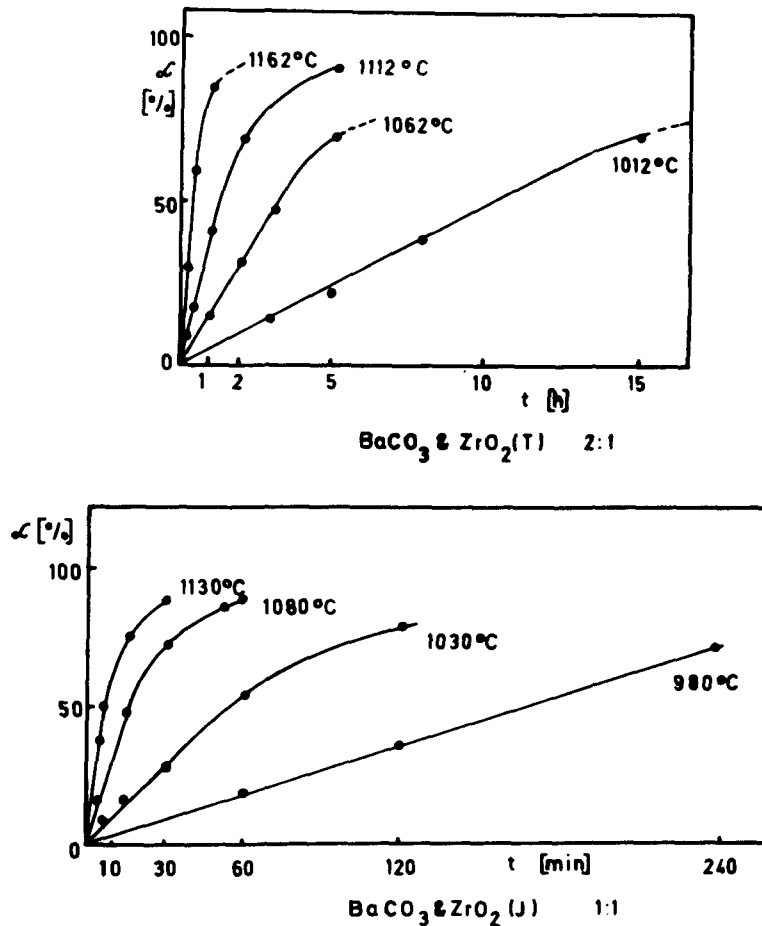


Abb.9 Reaktionsgrad bei  $\text{BaCO}_3$  und  $\text{ZrO}_2$ , letzteres mit verschiedener Korngröße

#### 4.3.2. Die in dieser Arbeit verwendete Herstellung und Zusammensetzung der Proben

Als Ausgangsmaterialien dienten  $\text{BaCO}_3$  und  $\text{ZrO}_2$  der Fa. Merck, Darmstadt. Die Mischung dieser beiden Substanzen wurde bei Probe 1 so gewählt, daß  $\text{BaO}$  und  $\text{ZrO}_2$  im Verhältnis 0.9:1.1 vorlagen. Um sicher zu sein,

daß bei den massenspektrometrischen Dampfdruckmessungen nur BaO aus zersetztem BaZrO<sub>3</sub> und nicht etwa BaO aus BaCO<sub>3</sub> gemessen wurde, erfolgte die Herstellung von zwei weiteren Proben anderer Zusammensetzung.

Probe 2      (1 BaO · 3 ZrO<sub>2</sub>)

Probe 3      (1 BaO · 9 ZrO<sub>2</sub>)

Da BaCO<sub>3</sub> als Ausgangssubstanz diente, mußte langsam auf 1300°K hochgeheizt werden. Bei 1300°K wurde die Temperatur 4 Stunden konstant gehalten. Danach wurde sie nochmals schrittweise erhöht und die Probe bei 1800°K 6 Stunden lang geglüht.

Um beim Glühen Einwirkungen des Luftsauerstoffes auf Probe bzw. Tiegel zu vermeiden, wurde unter strömendem Argon gearbeitet.

Während die Goniometer- und Debye-Scherrer-Aufnahmen die Struktur der Proben als BaZrO<sub>3</sub> und ZrO<sub>2</sub> ausweisen, zeigte sich bei einigen Proben der 1. Serie keine Reproduzierbarkeit der BaO-Dampfdrücke über den Proben bei konstanter Temperatur. Um zu gewährleisten, daß der bei den massenspektrometrischen Knudsenzellenmessungen registrierte BaO-Dampf auch aus thermisch zersetztem BaZrO<sub>3</sub> stammte und nicht aus BaCO<sub>3</sub> bzw. BaO, das noch nicht mit ZrO<sub>2</sub> reagiert hatte, wurden die Proben, die ZrO<sub>2</sub> im Überschuß enthielten, nach einer neuen Methode bereitet. Diese Proben hatten die gleiche molare Zusammensetzung, wurden jedoch partikelweise mit einem Laser geschmolzen, damit sie vollständig durchreagierten. Die so erhaltenen Schmelzstücke wurden an Hand von Debye-Scherrer-Aufnahmen eindeutig als BaZrO<sub>3</sub> und ZrO<sub>2</sub> identifiziert (siehe Anhang).

Die Verbindungsbildung erfolgte während des Sinterns der Proben durch Festkörperreaktionen, wobei die Wanderung der Reaktanden über Gitterfehlstellen erfolgt.

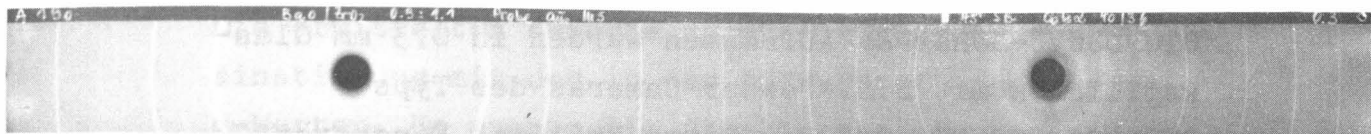


Abb.10a) Debye-Scherrer-Aufnahme der Probe 1a in Mo-Tiegel  
0.9 BaO · 1.1 ZrO<sub>2</sub> gesintert

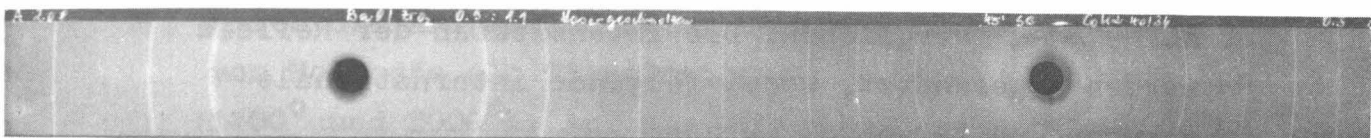


Abb.10b) Debye-Scherrer-Aufnahme der Probe 1b in Mo-Tiegel  
0.9 BaO · 1.1 ZrO<sub>2</sub> geschmolzen

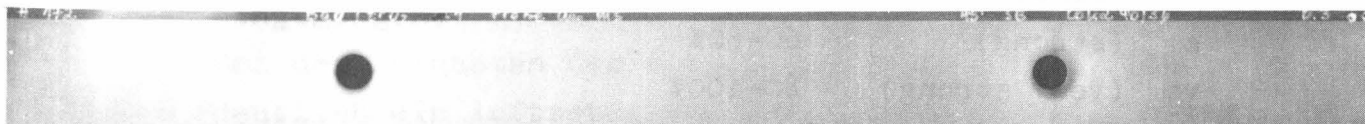


Abb.11a) Debye-Scherrer-Aufnahme der Probe 2a in Mo-Tiegel  
1 BaO · 3 ZrO<sub>2</sub> gesintert

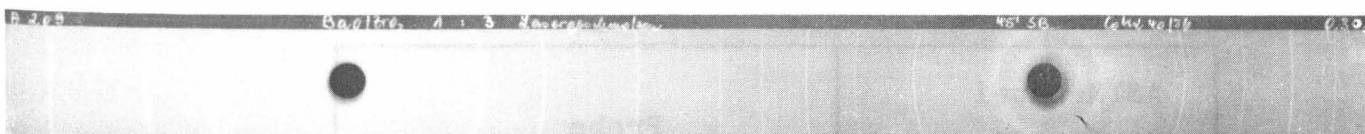


Abb.11b) Debye-Scherrer-Aufnahme der Probe 2b in Mo-Tiegel  
1 BaO · 3 ZrO<sub>2</sub> geschmolzen

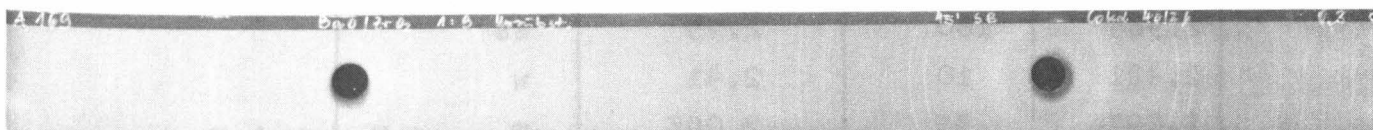


Abb.12a) Debye-Scherrer-Aufnahme der Probe 3a in Mo-Tiegel  
1 BaO · 9 ZrO<sub>2</sub> gesintert



Abb.12b) Debye-Scherrer-Aufnahme der Probe 3b in Mo-Tiegel  
1 BaO · 9 ZrO<sub>2</sub> geschmolzen



Die Debye-Scherrer-Aufnahmen wurden in 0.3 mm Glas-  
kapillaren mit D.S.-Powder-Cameras des Typs  
PW 1024 und PW 1026 der Firma Philips, Eindhoven,  
Niederlande, hergestellt.

Mit Hilfe eines Koinzidenz-Maßstabes wurden die Linien  
der Aufnahmen vermessen und mit den Werten der  
ASTM-Datei verglichen. Die Intensitäten der Reflexe  
wurden abgeschätzt, wobei folgende internationale  
Abkürzungen verwendet wurden:

vw	(very weak)	0-20%
w	(weak)	20-40%
m	(middle)	40-60%
s	(strong)	60-80%
vs	(very strong)	80-100%

Tab.4 Vergleich der bei  $\text{BaZrO}_3$  (Probe 1) gefundenen  
Reflexe mit denen in der ASTM-Datei ange-  
gebenen Reflexen.

ASTM-Datei Nr.6-0399		Probe	
d - Å	I/I <sub>0</sub>	d - Å	I/I <sub>0</sub>
4.19	10		
2.965	100	2.95	ss
2.421	10	2.41	w
2.097	35	2.095	m
1.875	2	1.86	m
1.7116	40	1.72	m
1.4824	20	1.49	w
1.3258	18	1.33	w
1.2641	2		

Die ermittelten d-Werte zeigten eine sehr gute Übereinstimmung mit den in der ASTM-Datei angegebenen d-Werten. Um eventuelle Strukturveränderungen der Probe während der Messung feststellen zu können, wurden Debye-Scherrer-Aufnahmen vor und nach jeder Messung gemacht. Wie die Aufnahmen (Abb.10-12) zeigen, blieb die Kristallstruktur unverändert bei Verwendung von Molybdän als Tiegelmaterial im Meßbereich zwischen  $1700^{\circ}$  und  $2000^{\circ}\text{K}$ . Auf die Einwirkung von verschiedenen Tiegelmaterialien und eine dadurch veränderte Struktur der Proben wird bei der Besprechung der Wechselwirkung mit den Tiegelmaterialien im Abschnitt 4.4.2. eingegangen.

Bei den Aufnahmen der einzelnen Proben zeigte sich deutlich ein Auftreten von  $\text{ZrO}_2$ -Linien (Abb.12) neben den Linien von  $\text{BaZrO}_3$  nur bei den Proben 3a, 3b ( $\text{BaO}:\text{ZrO}_2=1:9$ ) und 1b ( $\text{BaO}:\text{ZrO}_2=1:3$ ), nicht jedoch wie schon erwartet, bei den Proben 2b ( $\text{BaO}:\text{ZrO}_2=1:3$ ) und 1a bzw. 2a ( $\text{BaO}:\text{ZrO}_2=0.9:1.1$ )

#### 4.4. Experimentelle Untersuchungen am binären System BaO-ZrO<sub>2</sub>

##### 4.4.1. Phasendiagramm und Verbindungen am System BaO-ZrO<sub>2</sub>

Bei den Untersuchungen von Tammann<sup>26)</sup> an Mischungen  $\text{BaO-ZrO}_2$  machte sich im festen Zustand bei  $580^{\circ}\text{K}$  durch Wärmeentwicklung die Bildung einer Verbindung bemerkbar. Da dazu ein BaO-Gehalt von 55 Gew.% notwendig war, mußte sich die Verbindung Ba-Metazirkonat ( $\text{BaOZrO}_2$ ) gebildet haben. v.Wartenberg, Werth und Gurr<sup>27-28)</sup> bewiesen bei der Erstellung des Schmelzdiagrammes (vgl.Abb.13) die Existenz dieser Verbindung. Für Gehalte über 55 Gew.% Ba mußten die Stäbchen, die diese Autoren zur Untersuchung verwendeten, mit Bakelit geklebt werden.

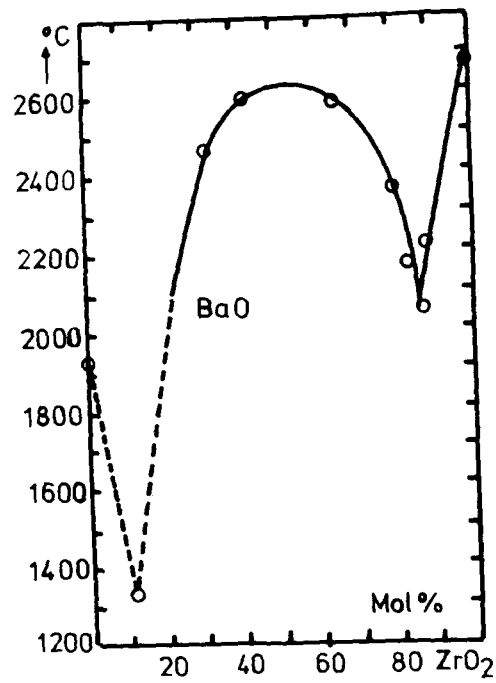


Abb.13 Schmelzdiagramm von BaZrO<sub>3</sub>

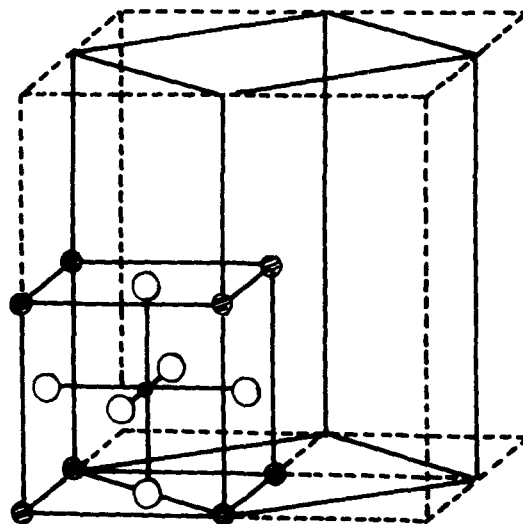


Abb.14 Schematische Darstellung des Kristallgitters von BaZrO<sub>3</sub>

Da die Stäbchen zerfielen infolge Erweichung, konnten keine weiteren Angaben über Schmelzpunkte bzw. Analyse der Probe gemacht werden. Der Schmelzpunkt des  $\text{BaZrO}_3$  wird mit etwa  $3000^\circ\text{K}$  angegeben.

Tilloca und Perezy Jorba<sup>29)</sup> stellten bei Strukturuntersuchungen des Systems  $\text{ZrO}_2$  mit Erdalkalioxiden fest, daß sich die Struktur des  $\text{BaZrO}_3$  mit einem Goldschmidt-Faktor von 0,885 als ideale Perowskit-Struktur erweist.

Bei gewöhnlicher Temperatur hat die Elementarzelle von  $\text{BaZrO}_3$  kubische Perowskit-Struktur mit einer Länge von  $a=4,192 \text{ \AA}$ . Bei weiteren Untersuchungen dieser Substanz bei höheren Temperaturen stellten Föex, Traverse und Coutures<sup>30)</sup> fest, daß die kubische Struktur bis zu einer Temperatur von ca.  $2500^\circ\text{K}$  erhalten bleibt. Es tritt jedoch eine Gittererweiterung mit wachsender Temperatur ein, die eine geringe Anomalie im Bereich von  $1400^\circ\text{K}$  aufweist. Eine Erklärung hierfür liegt noch nicht vor.

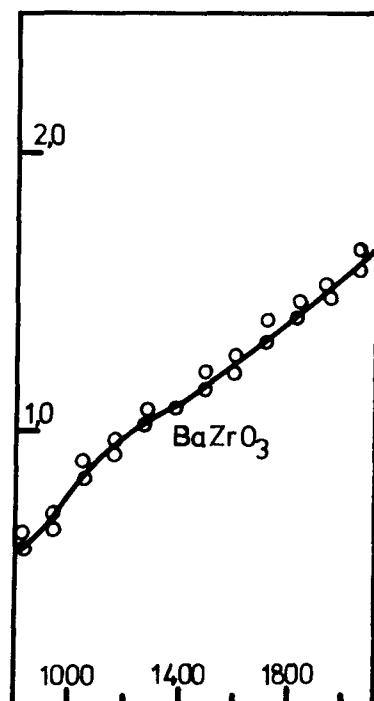


Abb.15 Gittererweiterung von  $\text{BaZrO}_3$  in Abhängigkeit der Temperatur

Neueste Untersuchungen des Systems  $\text{BaO-ZrO}_2$  von Appendino und Ramonda<sup>31)</sup> ergaben, daß es mindestens noch zwei weitere Verbindungen im System  $\text{BaO-ZrO}_2$  gibt. Hierbei handelt es sich um Verbindungen der Zusammensetzung  $\text{Ba}_2\text{ZrO}_4$  und  $\text{Ba}_3\text{Zr}_2\text{O}_7$ .

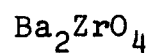
Diese Verbindungen wurden für diese Untersuchung aus  $\text{BaCO}_3$  und  $\text{ZrO}_2$  hergestellt durch Änderung des Molverhältnisses von 0.9:1.1 auf 2:1 bzw. 3:2. Die Proben wurden bei  $1800^\circ\text{K}$  gesintert und mittels Debye-Scherrer-Aufnahmen als eigenständige Substanzen mit neuen Strukturen identifiziert.

$\text{Ba}_2\text{ZrO}_4$  ist isomorph mit dem bekannten  $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$  und bildet eine tetragonale Elementarzelle mit den Maßen  $a=4,181 \text{ \AA}$  und  $c=13,475 \text{ \AA}$ .

$\text{Ba}_3\text{Zr}_2\text{O}_7$  ist isomorph mit  $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$  und zeigt tetra- und direktgonale Symmetrie mit den Maßen  $a=4.188 \text{ \AA}$ ,  $c=21,722 \text{ \AA}$ . (siehe Tabelle 5 und 6).

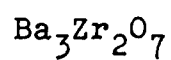
Bei Dampfdruckmessungen der Bariumorthozirkonate zeigte sich jedoch eine große Instabilität der Verbindungen. Die Dampfdrücke für BaO aus der Probe 2:1 lagen fast im Bereich von reinem BaO. Da diese Drucke weit unter den Dampfdrücken von BaO aus der Probe von Bariummetazirkonat lagen, wurde eine genauere Untersuchung der Orthozirkonate unterlassen, weil ihre Stabilität für das Rückhaltevermögen in Kernbrennstoffteilchen ohne Interesse ist. Aufgrund dieser Tatsache wird bei den Messungen und der Diskussion der Meßergebnisse die Probe mit dem Molverhältnis von  $\text{BaO:ZrO}_2$  mit 2:1 unberücksichtigt gelassen. Wir beschäftigen uns im folgenden nur noch mit den Proben, deren Molverhältnisse 0.9:1.1 bzw. 1:3 bzw. 1:9 betrugen und  $\text{BaZrO}_3$  der Fa. Cerac

Tab.5 Pulverspektrogramm der Verbindung  
(Strahlung CuK ;  $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ )



hkl	d $\text{\AA}$	I
002	6,73	10
101	3,98	5
004	3,36	10
103	3,06	100
110	2,955	90
112	2,707	1
105	2,264	7
006	2,243	15
114	2,220	10
200	2,089	30
121	1,851	1
116	1,786	20
204	1,775	3
107	1,746	7
123	1,725	30
008	1,683	8
125	1,535	4
206	1,529	20
220	1,477	8
118	1,462	2
109	1,408	4
303	1,331	7
130	1,321	12
2.0.10.	1,311	2
305	1,238	2
226	1,235	3
1.1.10.	1,225	2
1.011.	1,174	1
129	1,168	1
136	1,138	2

Tab.6 Pulverspektrogramm der Verbindung  
(Strahlung CuK ;  $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ )



hkl	d $\text{\AA}$	I
002	10,86	5
004	5,43	3
101	4,13	6
{103 006}	{3,62 3,62}	3
105	3,01	85
110	2,962	100
008	2,717	6
107	2,494	2
116	2,292	8
0.0.10.	2,173	8
{200 109}	{2,094 2,091}	55
121	1,866	1
{123 206 0.0.12.	{1,813 1,813 1,810}	3
1.1.10.	1,752	10
125	1,720	35
0.0.14.	1,552	1
2.0.10.	1,508	10
{220 129}	{1,481 1,480}	13
1.1.14.	1,375	3
{303 226 2.0.12.	{1,371 1,370 1,370}	3
0.0.16	1,357	2
305	1,329	6
130	1,324	12
{2.2.10. 1.0.17.	{1,223 1,221}	5
{2.2.12. 1.2.15.	{1,146 1,146}	1
1.3.10.	1,131	2

4.4.2. Untersuchungen über die Brauchbarkeit der Tiegelmaterialien Mo, W und Ta für die BaZrO<sub>3</sub>-Messungen

Da bei Knudsenzellenmessungen ein enger Kontakt zwischen Tiegelmaterial und Probe sowie deren Zeretzungsprodukten gegeben ist, muß ein Tiegelmaterial Verwendung finden, daß im Hochtemperaturbereich keine Wechselwirkungen mit der Probe oder den davon abdampfenden Molekeln bzw. Atomen eingeht. Außerdem sollte der Dampfdruck des Tiegelmaterials bei den Meßtemperaturen so klein sein, daß die Partialdruckmessungen nicht beeinflußt werden. Daher kommen bis 2300°K Molybdän, bei höheren Temperaturen Wolfram, Tantal und Rhenium in Frage.

Die Größe der Wechselwirkungen bei Molybdän läßt sich daran erkennen, daß bei einer Temperatur über 2000°K in einer Molybdänzelle irreale Dampfdrücke von BaO registriert werden, in einem Temperaturbereich, in dem bei unseren Partialdruckmessungen das Vorhandensein von Mo, MoO, MoO<sub>2</sub> und MoO<sub>3</sub> in der Gasphase registriert wurde. Das Auftreten dieser Spezies in diesem Temperaturbereich kann nur durch katalytische Wirkung erklärt werden. Dieser katalytische Effekt scheint seine Ursache in der Anwesenheit von ZrO<sub>2</sub> in den Proben zu haben. Dafür spricht, daß bei gleichen Temperaturen über Proben, die sich in einem ZrO<sub>2</sub>-Einsatztiegel befanden, die oben erwähnten Moleküle in wesentlich größerer Menge auftraten als über Proben in Mo-Tiegeln. Außerdem war die Probenoberfläche nach Meßversuchen über 2000°K grau. War die Temperatur noch höher, so wurde der Grauton der Probe immer dunkler, d.h. es dürfte Molybdän in die Probe diffundiert sein. Die Diffusionsgeschwindigkeit ist umso größer, je weniger die beiden Atomarten sich in ihrem Durchmesser unterscheiden. Der Unterschied der Atomradien ist bei Zr und Mo geringer als bei Ba und Mo. Die Diffusion von Gitterbausteinen erfolgt über Gitterfehlstellen



(Frenkel- und Schottky-Defekte). Mit steigender Temperatur nimmt wegen der Gitterauflockerung die Fehlstellendichte zu. Das ist eine Folge des Entropiesatzes, nach dem in jedem thermodynamischen System mit zunehmender Temperatur der Ordnungsgrad abnimmt. Mit zunehmender Fehlstellendichte ist ein Anwachsen der Diffusion verbunden. Weitgehend unabhängig von den Fehlstellen ist die Selbstdiffusion in Kristallgittern. Diese Eigendiffusion tritt erst bei höheren Temperaturen auf, im Gegensatz zur Fehlstellendiffusion, da erst bei hohen Temperaturen die Aktivierungsenergie groß genug ist, den Baustein von seinem Gitterplatz zu verdrängen (Potentialmulde). Diese Eigendiffusion spielt oberhalb  $1000^{\circ}\text{K}$  die vorherrschende Rolle und dürfte zum Vorhandensein der Molybdänoxide im genannten Temperaturbereich einen Beitrag leisten.

Zu diesen Wechselwirkungen zwischen Molybdän und Zirkon kommt die reduzierende Eigenschaft des Molybdäns.

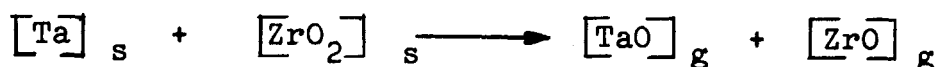
Im hohen Temperaturbereich kann es die Reduktionsrate des  $\text{BaO}$  so erhöhen, daß diese eventuell zusammen mit der Effusionsrate die Größenordnung der Verdampfungsrate erreicht, wodurch der in der Zelle herrschende  $\text{BaO}$ -Partialdruck niedriger ist, als der zur entsprechenden Temperatur gehörige Sättigungsdampfdruck. Neben den Reduktionseigenschaften von Molybdän selbst wurde bei der Analyse des Molybdänstahls festgestellt, daß im Zellenmaterial ungefähr 0,002% Kohlenstoff enthalten sind, der bekanntlich ein starkes Reduktionsmittel ist. Die Reduktionseigenschaften von Mo bei keramischen Oxiden werden durch die Literatur<sup>32)33)</sup> bestätigt.

Außer Molybdän sind Wolfram und Tantal in der Hochtemperaturmassenspektrometrie übliche Tiegelmaterialien. Vom Gebrauch dieser Materialien ist bei Anwesenheit von  $\text{ZrO}_2$  abzuraten, wie bei den Meßversuchen eindeutig geprüft werden konnte. In beiden Tiegelmaterialien waren die Wechselwirkungen noch größer als in Mo-Zellen. Messungen über  $1800^{\circ}\text{K}$  waren überhaupt nicht mehr möglich. Eine erhebliche Änderung im Kristall-

gitter von  $\text{BaZrO}_3$  zeigen die drei Aufnahmen, die von  $\text{BaZrO}_3$ -Proben vor und nach Glühversuchen in W- bzw. Ta-Tiegeln gemacht wurden.

Die Ursache liegt bei Wolfram wahrscheinlich darin, daß  $\text{ZrO}_2$  unter Lösung<sup>34)</sup> des entstehenden Zirkons im Wolfram reduziert wird, wodurch eine Wärmeverformbarkeit bedingt wird.

Bei Tantal sind die Wechselwirkungen noch stärker ausgeprägt als bei Wolfram. Untersuchungen<sup>35)37)</sup> haben bewiesen, daß schon bei relativ niedrigen Temperaturen  $\text{ZrO}_2$  gemäß der Reaktion



durch Tantal reduziert wird.

Der  $\text{ZrO}$ -Dampfdruck beträgt bei  $2137^\circ\text{K}$  schon  $5,66 \cdot 10^{-4}$  Torr<sup>35)</sup>. Die  $\text{BaO}$ -Dampfdrücke des  $\text{BaZrO}_3$  liegen viel niedriger (bei einem Druck  $> 10^{-5}$  im Knudsenzellenraum schaltet die Maschine der Meßanlage automatisch aus).

Massenspektrometrische Untersuchungen bei  $1780^\circ\text{K}$  in einer Knudsenzelle, die mit einem Tantal-Deckel versehen ist, zeigen, daß sich bei der Bestrahlung von  $\text{BaO}$ -Dampf mit Elektronen außerdem  $\text{BaTaO}^+$ -Ionen<sup>36)</sup> bilden. Wir konnten in unseren Tantalzellen eine pinkfarbene Oberflächenverfärbung der Wände des Innenraumes feststellen.

Über die Wechselwirkungen zwischen Mo, W und Ta mit  $\text{ZrO}_2$  bzw.  $\text{BaO}$  gibt es noch weitere ähnliche Aussagen in der Literatur<sup>39-43)</sup>. Sie sollen jedoch im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter erörtert werden, da Molybdänzellen im Temperaturbereich von  $1700^\circ\text{K}$ - $2000^\circ\text{K}$  so geringe Wechselwirkungen zeigten, daß sie den Anforderungen bei Dampfdruckmessungen genügen sollten.

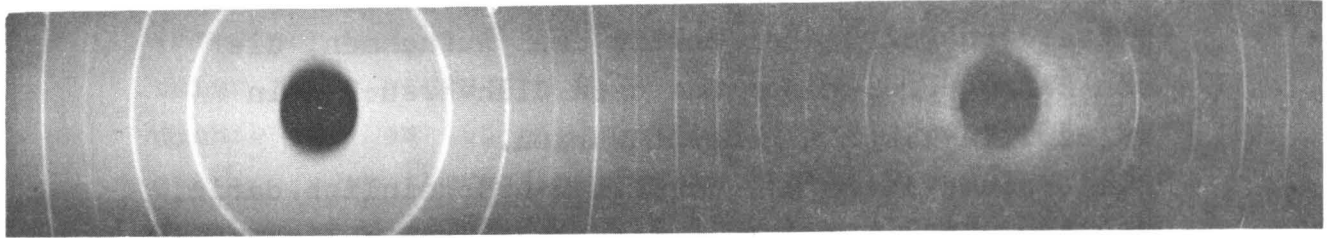


Abb.16 Debye-Scherrer-Aufnahme des  $\text{BaZrO}_3$  vor und nach der Messung im Mo-Tiegel und Mo-Zelle bis  $2000^\circ\text{C}$

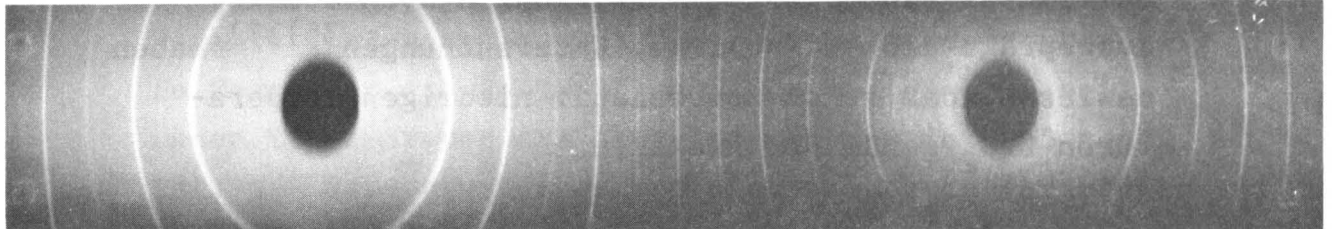


Abb.17 Debye-Scherrer-Aufnahme des  $\text{BaZrO}_3$  vor der Messung im W-Tiegel und W-Zelle

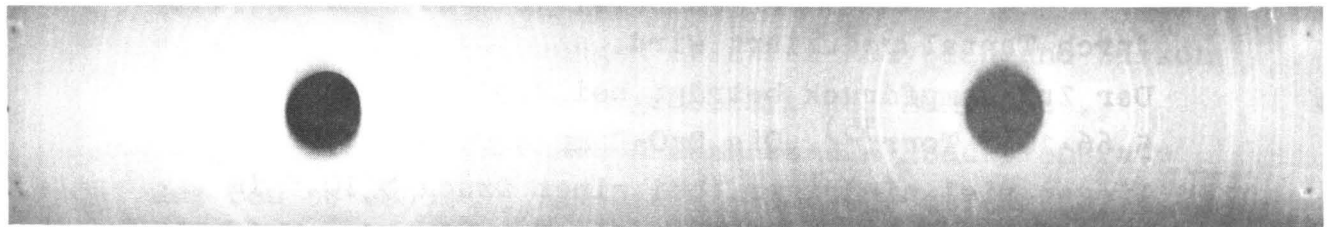


Abb.18 Debye-Scherrer-Aufnahme der Probe nach der Messung im W-Tiegel und W-Zelle

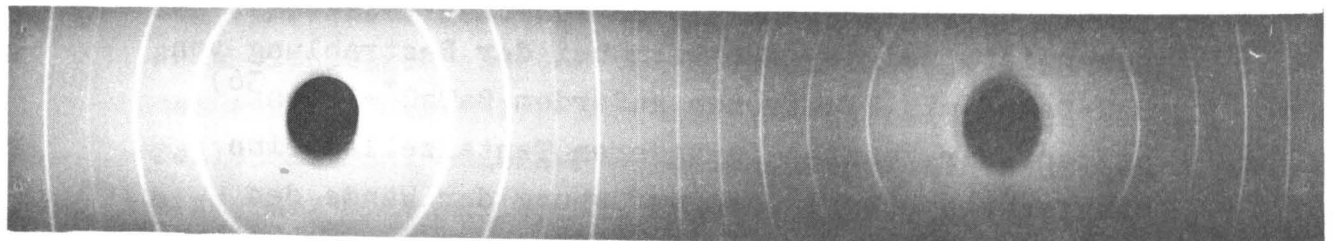


Abb.19 Debye-Scherrer-Aufnahme des  $\text{BaZrO}_3$  vor der Messung im Ta-Tiegel und Ta-Zelle

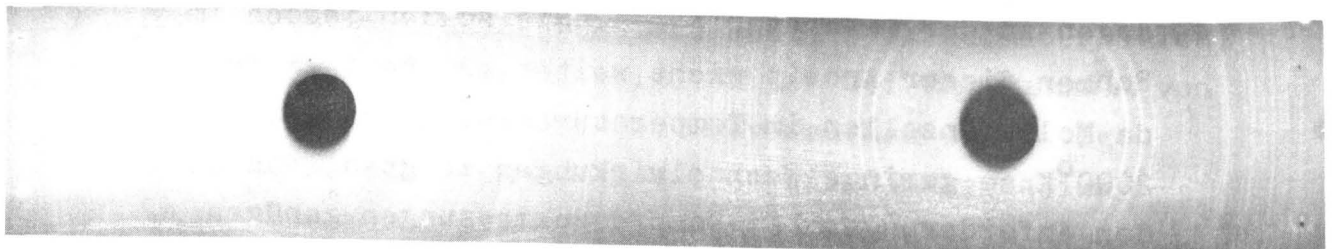


Abb.20 Debye-Scherrer-Aufnahme der Probe nach der Messung im Ta-Tiegel und Ta-Zelle

Die geringsten Wechselwirkungen erhielten wir bei Verwendung einer Knudsenzellenauskleidung aus Rhenium (Abb.3b). Die Auskleidung bestand aus zwei ineinandergeschobenen Bechern, die mit Hilfe des Elektronenstrahlschweißverfahren hergestellt worden waren. Das Rhenium hatte einen Reinheitsgrad von 99,98% und wurde von der Fa.Heraeus geliefert.

Um Oberflächendiffusion von  $\text{BaO}$ , das an der Innenwand der Rheniumauskleidung kondensiert ist, von der Effusionsöffnung des Rheniumseinsatzes zum Molybdän-Deckel der Knudsenzelle (Abb.3b) auszuschließen, wurde die Effusionsöffnung im Rheniumeinsatz auf 0,8 mm festgelegt, wohingegen der Molybdändeckel eine Öffnung von 2,0 mm hatte. Die Abmessungen der Rheniumauskleidung waren so bemessen, daß die Transmission der Effusionsöffnung des Rheniumsbeckers mehr als 5 mal so groß war, wie die Transmission des Spaltes, der zwischen den beiden Rheniumbecherwänden besteht, so daß sich der Sättigungsdampfdruck des Molybdän über der Probe nicht einstellen kann.

Der Partialdruck des Rhenium liegt um mehr als 3 Größenordnungen unter dem Partialdruck des Molybdän im Temperaturbereich unserer Untersuchungen, wodurch Wechselwirkungen in der Gasphase zwischen Rhenium und  $\text{BaO(g)}$  fast auszuschließen sind.

Dies wurde dadurch bestätigt, daß nur bei Verwendung einer Rheniumauskleidung die nach dem 2. und 3.Hauptsatz bestimmten Verdampfungsenthalpien übereinstimmen.

Auf Grund dieser Erkenntnis, bezieht sich der in Tabelle 14 angegebene Mittelwert, auch nur auf die Werte, die bei Messungen mit einer Rheniumauskleidung erzielt werden.

#### 4.4.3. Zusammensetzung der Gasphase und Appearance-Potential-Messungen

Um die Bestandteile der Gasphase über der Probe zu ermitteln, wurde bei verschiedenen Temperaturen, die im späteren Dampfdruckmeßbereich lagen, der Massenbereich 0-400 Masseneinheiten durchgescannt, wobei sich außer den Untergrundspektren nur peaks für  $\text{Ba}^+$  und  $\text{BaO}^+$  ergaben. Da weder andere Bruchstücke mit ähnlicher Häufigkeit noch Polymere dieser beiden Verbindungen auftraten, ist zu folgern, daß  $\text{BaZrO}_3$  wahrscheinlich in  $\text{BaO}$  und  $\text{ZrO}_2$  zerfällt.

Die Spektrenregistrierung erfolgte mit Hilfe eines direktschreibenden Lichtstrahl-Oszillographen der Fa.Siemens.

Eine Untermauerung dieses Ergebnisses sollte noch durch die Messung der Appearance-Potentiale dieser Ionen erfolgen. Appearance- oder Auftritt-Potentialmessungen von Elementen oder Verbindungen geben Aufschluß über den Ionisierungsprozess der einzelnen Atome bzw. Moleküle im Ionisierungsstoßraum des Massenspektrometers. Es hängt von der Größe der Elektronenstoßenergie ab, ob die entstandenen Ionen Fragmente von Verbindungen sind oder einfach ionisierte Moleküle bzw. Atome. Ist die Elektronenstoßenergie relativ gering und stimmt sie mit den spektroskopisch ermittelten und tabellierten Werten für einfache Ionisation überein, so kann angenommen werden, daß das gebildete Ion durch einfache Ionisation entstanden ist und nicht erst nach Sprengung bestimmter Bindungskräfte und anschließende Lokalisierung der Ladung.

Aus den Auftrittspotentialen und dem Verlauf der Ionisierungsausbeutekurven läßt sich also mit an Sicherheit grenzender Wahrscheinlichkeit folgern, woraus die registrierten Ionen entstanden sind. Während der einzelnen AP-Messungen wurde die Temperatur

konstant gehalten, um eine konstante Dichte der zu untersuchenden Molekeln im Ionenquellenstoßraum zu erreichen. Als Beziehung für die Potentialdifferenz  $U$  zwischen Kathode und Ionisierungsgehäuse der Quelle wurde zur Potentiometereichung (PE=Potentiometereinheiten) die Formel<sup>5)</sup> benutzt

$$U(V) = 2,6 \text{ PE (SKT)} + 4,4 \quad (18)$$

Außer einem geräteabhängigen Potentialgradienten im Stoßraum kommt hinzu, daß an der Rheniumglühkathode ein Spannungsabfall eintritt, da die Elektronen beim Austritt aus der Kathode eine thermische Ausgangsverteilung besitzen, die durch die Maxwell'sche Geschwindigkeitsverteilung bei einer bestimmten Kathodentemperatur gegeben ist.

Um diese beiden Störfaktoren als "Gerätekonzstante" weitgehend zu eliminieren, wurden vor der AP-Messung an  $\text{Ba}^+$  und  $\text{BaO}^+$  aus den Proben die Auftrittspotentiale von  $\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{Ar}$ ,  $\text{CO}_2$  und  $\text{Ag}$  bestimmt.

Durch Vergleich der aus abgelesenen und mit Gl.(18) errechneten Werte mit den Angaben in der Literatur<sup>36-37)</sup> ergab sich eine Änderung der Formel (18) für die in dieser Arbeit durchgeführten AP-Messungen zu

$$U(V) = 2,6 \text{ PE (SKT)} + 3,7 \quad (19)$$

Die Auswertung der Abbildungen 26 und 30 von  $\text{Ba}^+$  bzw.  $\text{BaO}^+$ , gemessen in der Gasphase über  $\text{BaO}$ -Standard, ergab einen Wert von  $5,2 \pm 0,2$  eV bzw.  $6,5 \pm 0,2$  eV. Exakt die gleichen Auftrittspotentiale ergaben sich aus den Diagrammen (Abb.27-29, 31-34) für  $\text{Ba}^+$  bzw.  $\text{Ba BaO}^+$ , gemessen in der Gasphase über den  $\text{BaZrO}_3$ -enthaltenden Proben. Die Resultate stimmen genau mit den Literaturangaben für  $\text{Ba}^+$  (mit  $5,19 \pm 0,2$  eV) und  $\text{BaO}^+$  (mit  $6,5 \pm 0,2$  eV) überein.

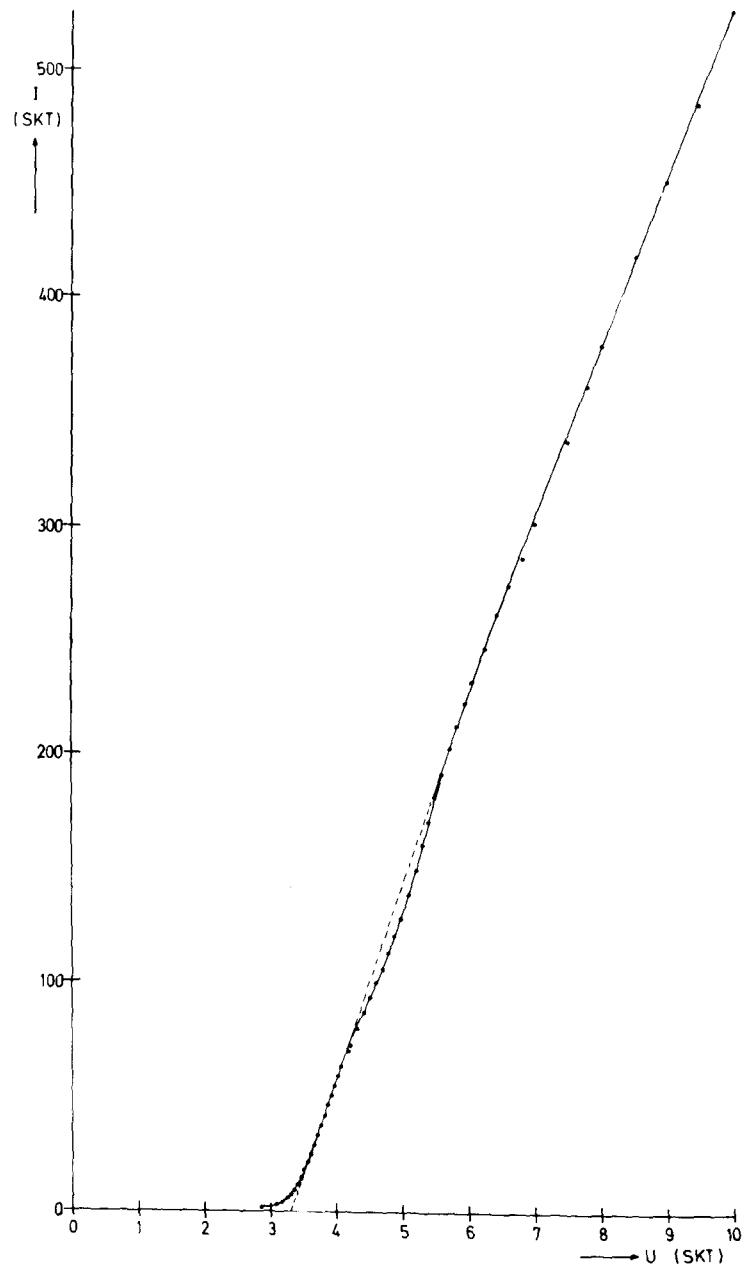


Abb.20 Ionisationsausbeutemessung für  $^{32}\text{O}_2$  aus Luft im Ionisierungsraum

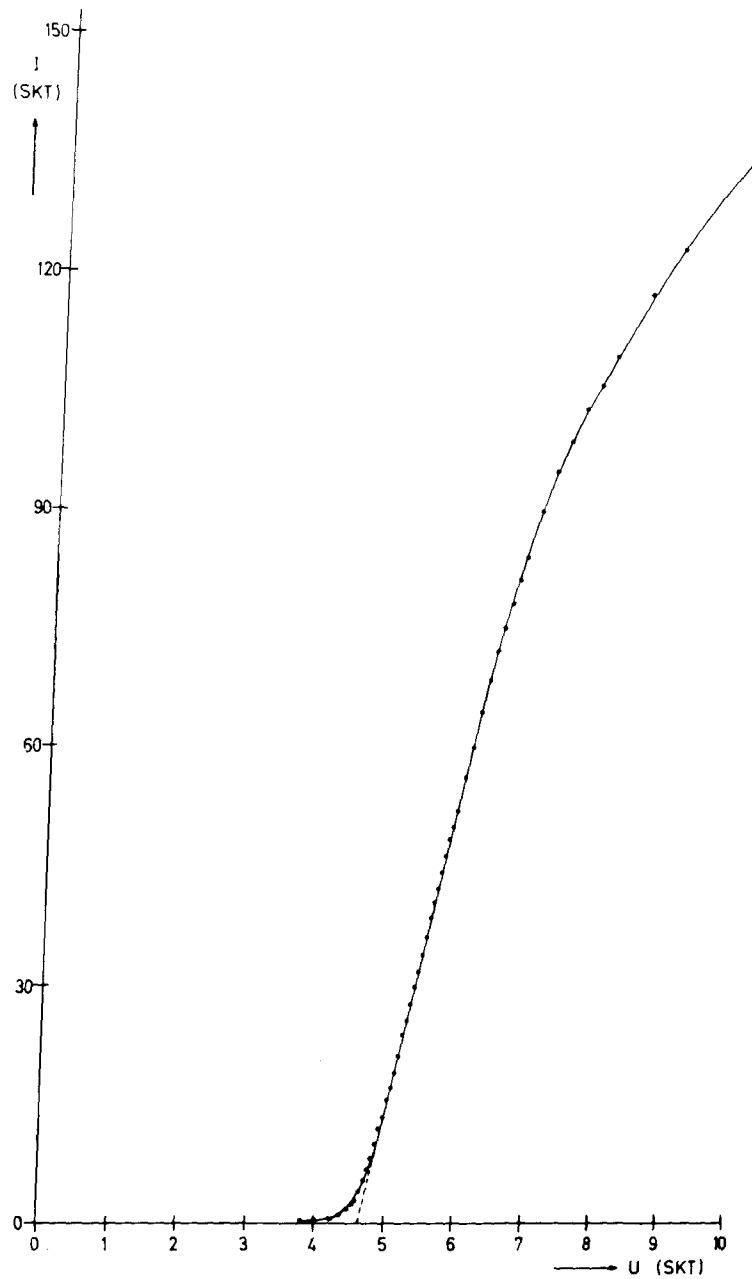


Abb.21 Ionisationsausbeutemessung für  $^{40}\text{Ar}$  aus Luft im Ionisierungsraum



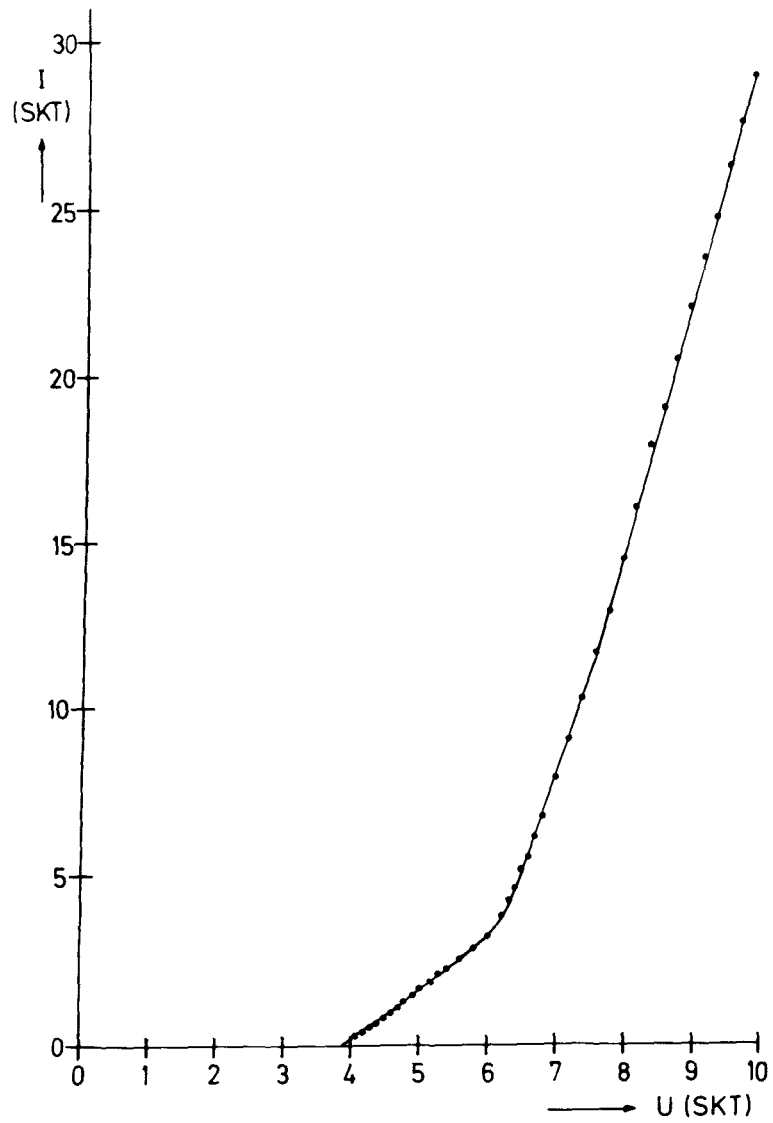


Abb.22 Ionisationsausbeutemessung für  $^{16}\text{O}$  aus Luft im Ionisierungsraum

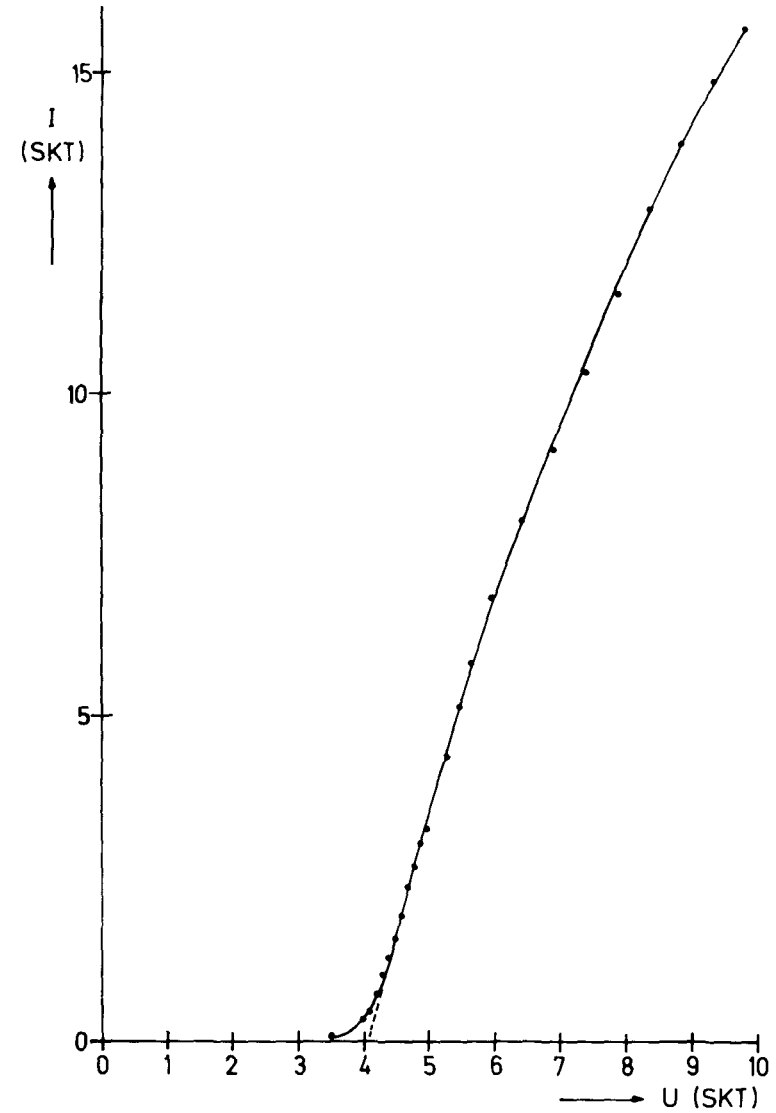


Abb.23 Ionisationsausbeutemessung für  $^{44}\text{CO}_2$  aus Luft im Ionisierungsraum

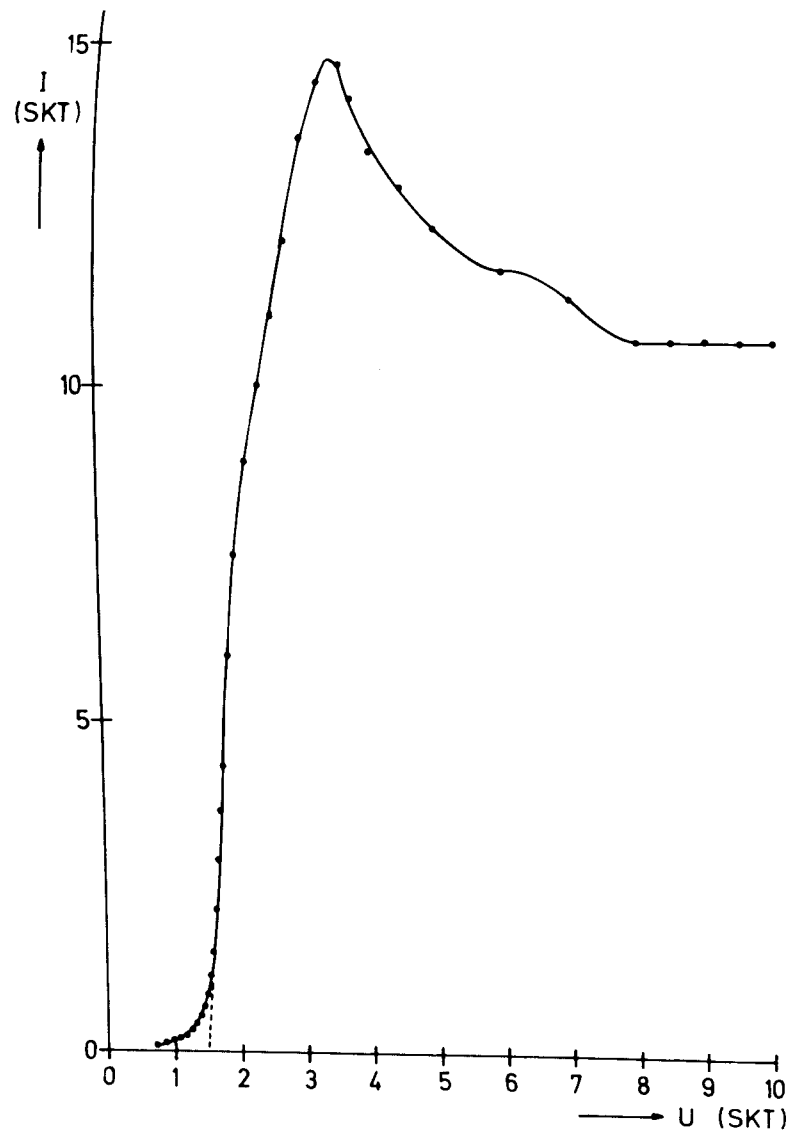


Abb.24 Ionisierungsausbeutemessung für  $^{109}\text{Ag}^+$  bei Verdampfung von Silber aus der Mo-Zelle

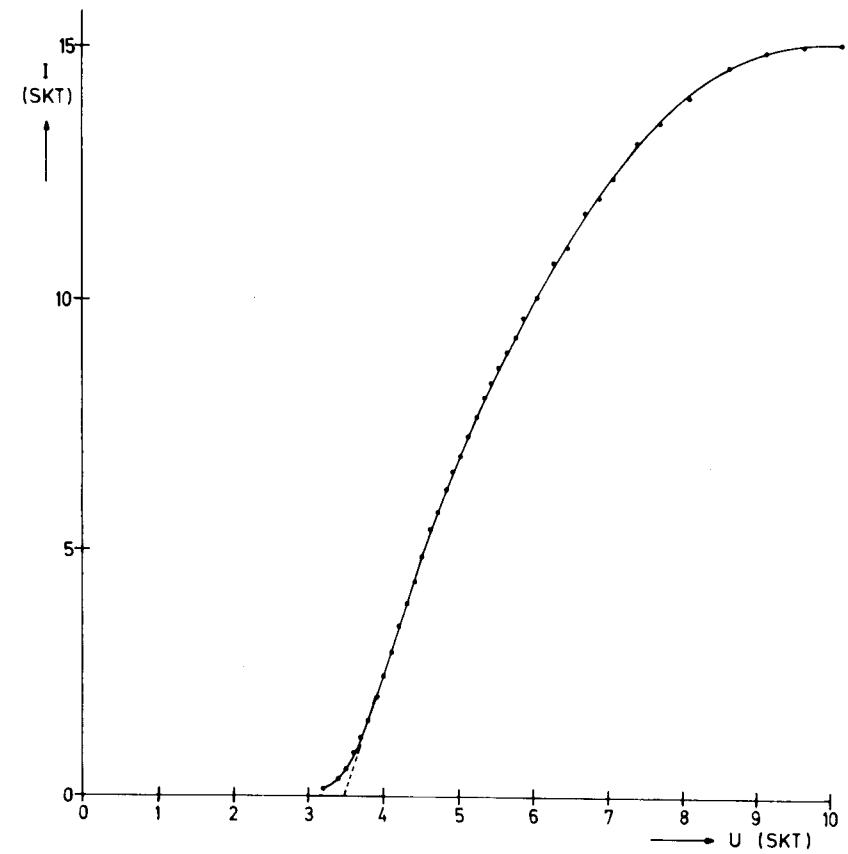


Abb.25 Ionisationsausbeutemessung für  $^{18}\text{H}_2\text{O}$  aus Luft im Ionisierungsraum

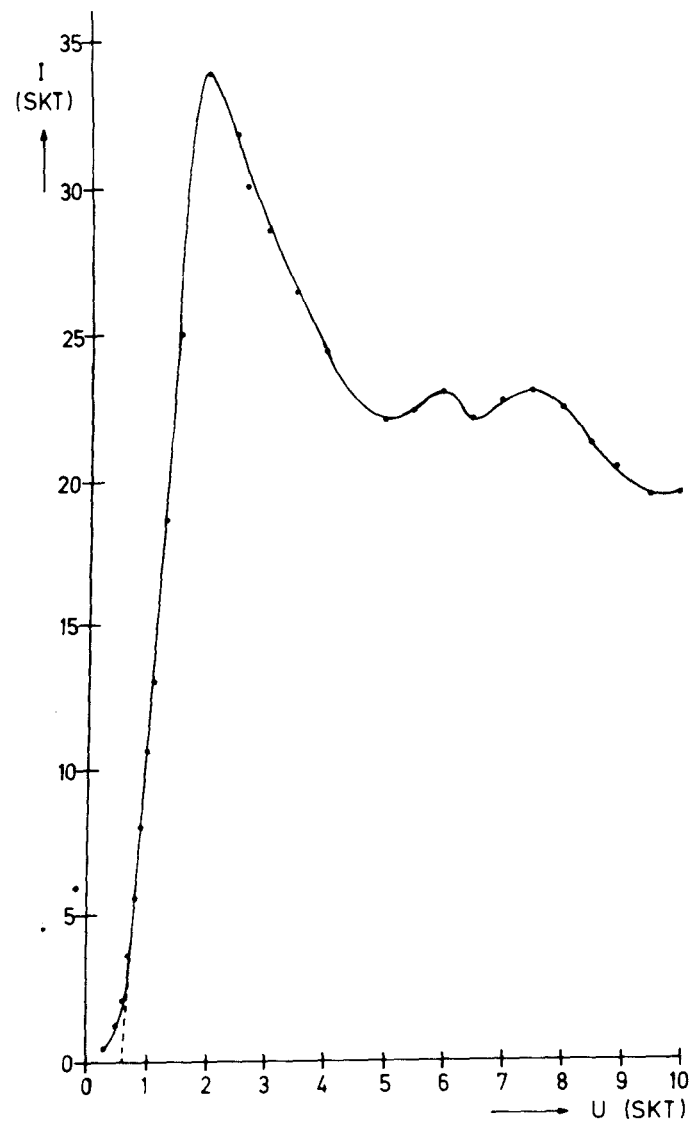


Abb.26 Ionisierungsausbeutemessung für  $^{138}\text{Ba}^+$  bei Verdampfung von BaO aus einer Mo-Zelle

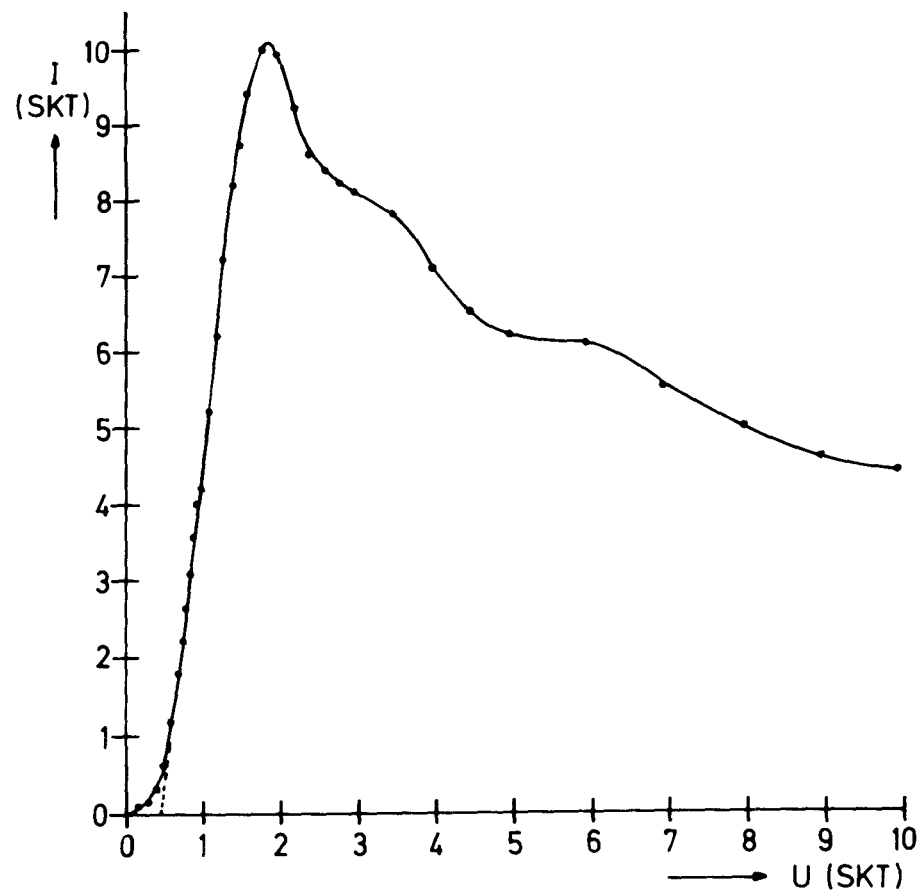


Abb.27 Ionisierungsausbeutemessung für  $^{138}\text{Ba}^+$  bei Verdampfung der Probe 1 ( $0.9 \text{ BaO} \cdot 1.1 \text{ ZrO}_2$ ) aus einer Mo-Zelle

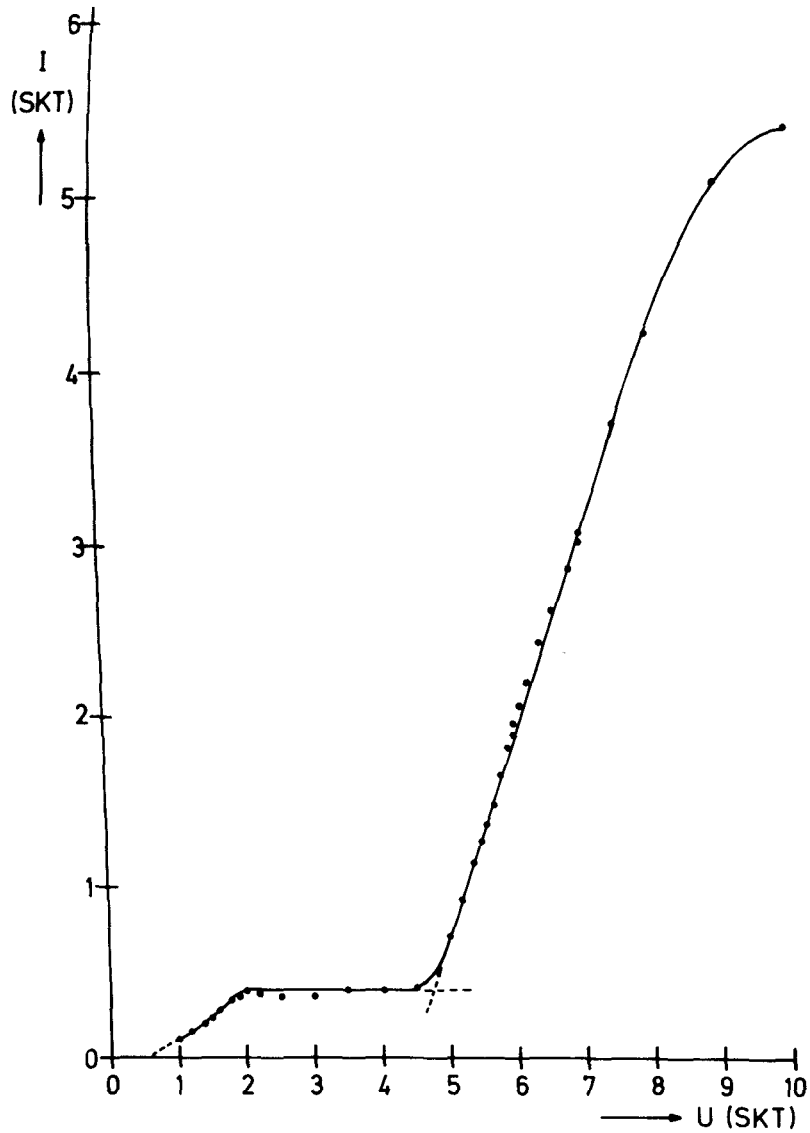


Abb.28 Ionisierungsausbeutemessung für  $^{138}\text{Ba}^-$  bei Verdampfung der Probe 2 (1 BaO · 3 ZrO<sub>2</sub>) aus einer Mo-Zelle

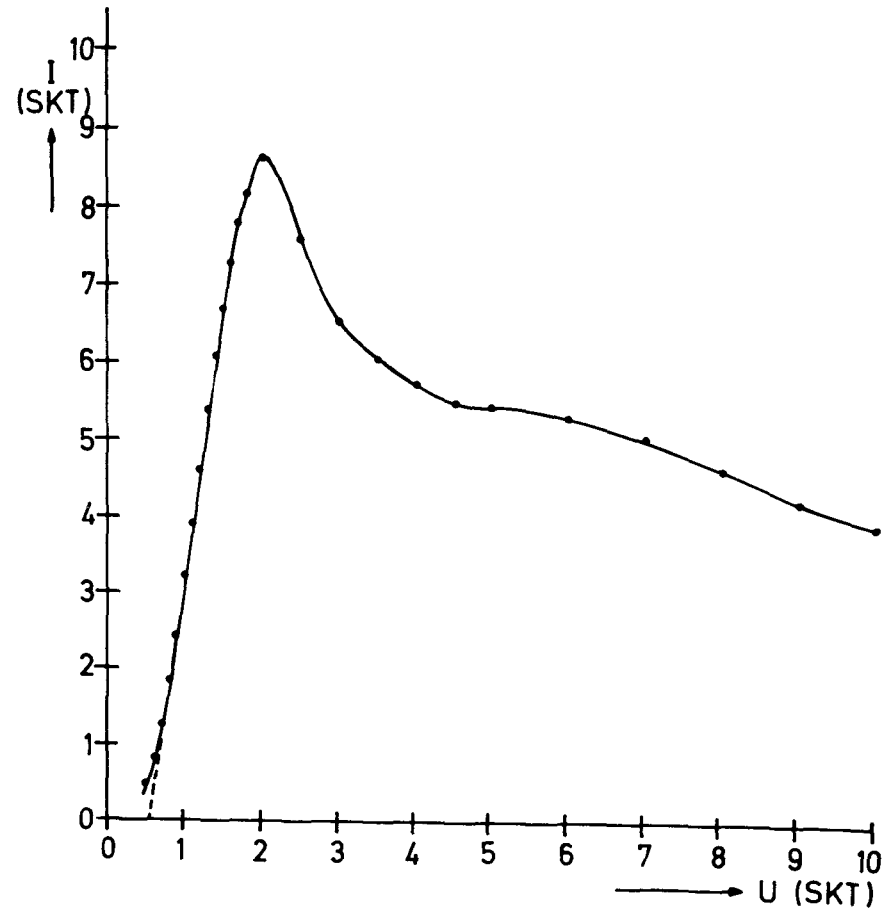


Abb.29 Ionisierungsausbeutemessung für  $^{138}\text{Ba}^+$  bei Verdampfung der Probe 3 (1 BaO · 9 ZrO<sub>2</sub>) aus einer Mo-Zelle

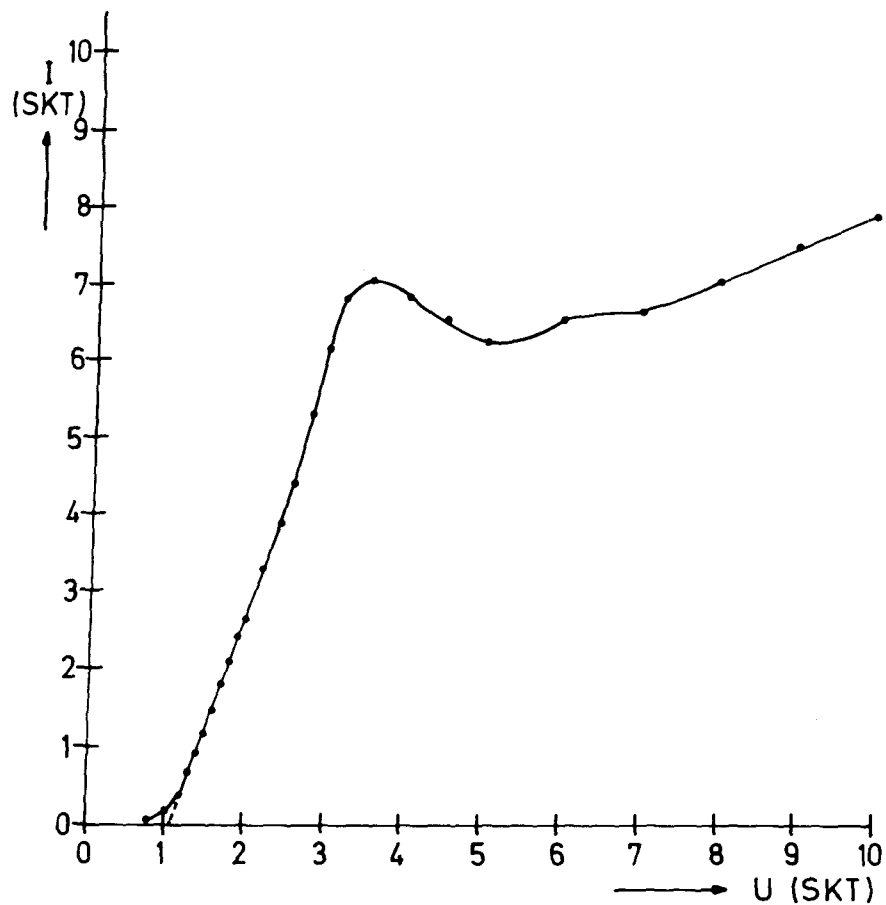


Abb.30 Ionisationsausbeutemessung für  $^{154}\text{BaO}^+$   
bei Verdampfung von BaO aus einer  
Mo-Zelle

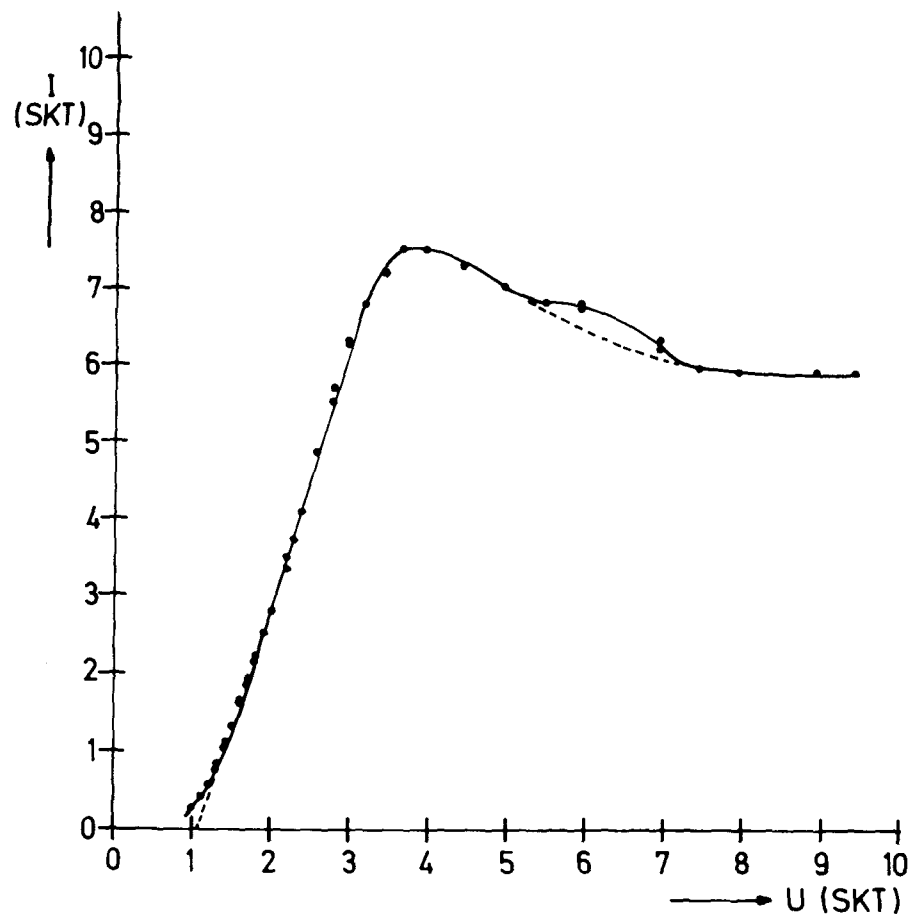


Abb.31 Ionisationsausbeutemessung für  $^{154}\text{BaO}^+$   
bei Verdampfung der Probe 1  
(0.9 BaO . 1.1  $\text{ZrO}_2$ ) aus einer Mo-Zelle

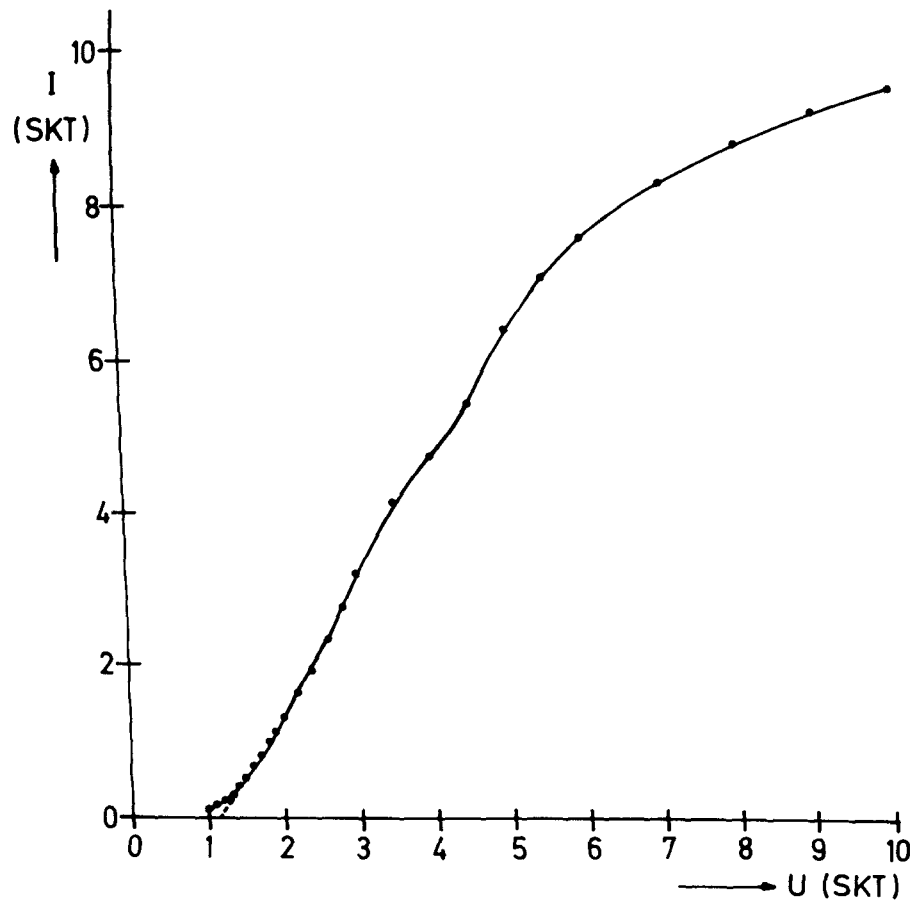


Abb.32 Ionisationsausbeutemessung für  $^{134}\text{BaO}^+$  bei Verdampfung der Probe 2 ( $1 \text{ BaO} \cdot 3 \text{ ZrO}_2$ ) aus einer Mo-Zelle

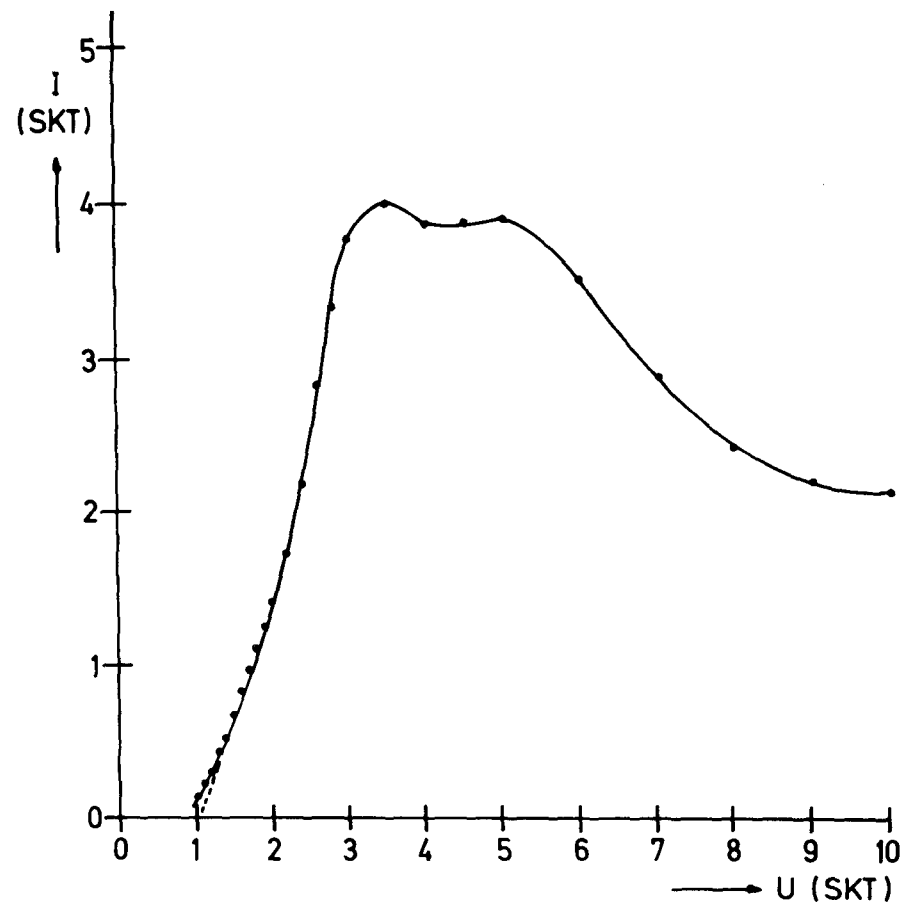
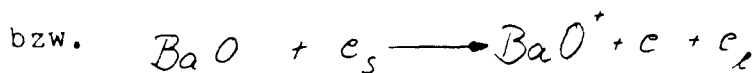
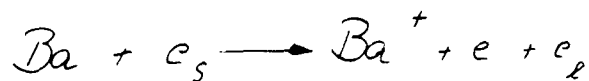


Abb.33 Ionisationsausbeutemessung für  $^{134}\text{BaO}^+$  bei Verdampfung der Probe 3 ( $1 \text{ BaO} \cdot 9 \text{ ZrO}_2$ ) aus einer Mo-Zelle

Das  $\text{BaO}^+$ -Resultat entspricht dem Wert, den auch Mesnard, Uzan und Cabaud<sup>38)</sup> bestimmten, steht aber im Gegensatz zu dem von Inghram, Chupka und Porter<sup>36)</sup> gemessenen Wert von 7,7 eV. Da die tabellierten Werte die einfachen Ionisierungsenergien für  $\text{Ba}^+$  bzw.  $\text{BaO}^+$  darstellen, folgt daraus, daß  $\text{Ba}^+$  und  $\text{BaO}^+$  durch einfache Ionisation gemäß



entsteht.

Hieraus folgt aber auch, daß bei thermischer Zersetzung der Proben, wie sie während der Dampfdruckmessungen geschieht,  $\text{BaO}$  aus  $\text{BaZrO}_3$  entsteht. Dieser Befund ergab sich auch bereits aus den Massenbereichsauswertungen (vgl. S. 51).

Welchen Verlauf Appearance-Potential-Kurven haben, wenn ein Ion erst durch Dissoziation eines Moleküls und anschließende Ionisation entsteht, zeigen die Abb. 22 und 28. Die Erläuterung dieser Kurven sei am Beispiel der Abb. 28 gegeben.

Ein Ion ist nicht nur charakterisiert durch seinen Ionisationsgrad, sondern außerdem durch den Energiezustand seiner Atomhülle, die sehr wesentlich durch sein Muttermolekül gegeben ist sowie zu einem geringen Teil durch den nichtelastischen Anteil des Elektronenstoßes. Das Auftrittspotential von  $5,2 \pm 0,2$  eV zu Beginn der Kurve entspricht dem Entstehen von  $\text{Ba}^+$ -Ionen aus Ba-Atomen. Dieses Ionisationspotential entspricht dem Übergang vom Grundzustand des Ba-Atoms  $6^1s$  in den Zustand des  $\text{Ba}^+$ -Ions  $6^2s$ . Doch da sich die Ba-Atome im Dampf bei den hohen Temperaturen über den Proben nicht alle im gleichen Energiezustand befinden dürften, wird man auch  $\text{Ba}^+$ -Ionen mit etwas geringerem Appearance-Potential finden, ebenso wie  $\text{Ba}^+$ -Ionen vorkommen, die sich in einem angeregten Zustand befinden und daher ein

scheinbar höheres Appearance-Potential haben. Der Übergang von Ba ( $6^1s$ )  $\longrightarrow$  Ba<sup>+</sup> ( $5^2D$ ) erfordert z.B. 5,9 eV, wohingegen der Übergang Ba ( $5^3D$ )  $\longrightarrow$  Ba<sup>+</sup> ( $6^2s$ ) nur  $4,2 \pm 0,3$  eV erfordert<sup>34)</sup>. Bei Erhöhung der Elektronenenergie steigt die Zahl der ionisierten Atome an, und zwar zunächst linear mit der Energie der Elektronen bis sie ein Plateau bei 8,9 eV erreicht und anschließend wieder abfällt. Die Energie der Elektronen ist jedoch jetzt so groß, daß diese im Stande sind, nicht nur das durch das Molybdän reduzierte Ba (siehe Abschnitt 4.4.2.) zu ionisieren, sondern auch nicht reduziertes BaO zu dissoziieren und anschließend das so entstandene Ba zu ionisieren. Der Wiederanstieg der Kurve muß also theoretisch bei 10,7 eV erfolgen, und sich zusammensetzen aus der Dissoziationsenergie (5,5 eV) und der Ionisationsenergie (5,2 eV). Der gefundene Wert liegt jedoch bei 16,05 eV, wofür wahrscheinlich der noch verbleibende Ba<sup>+</sup>-Anteil aus Ba-Atomen und die kinetische Energie der Ionen verantwortlich sind. Die kinetische Energie ist die Energie, die die Teilchen durch den Beschuß zusätzlich erhalten und nicht sofort wieder abgeben. In der Literatur<sup>38)</sup> findet man Ionisierungswerte für Ba<sup>+</sup> aus BaO von  $13,2 \pm 0,2$  eV,  $14,6 \pm 0,5$  eV und  $19,1 \pm 0,3$  eV. Da alle übrigen AP-Messungen zeigen, daß Ba und BaO durch einfache Ionisation aufgrund des geringen Auftrittspotentials entstanden sein müssen, können aus den Proben nur diese beiden Stoffe bei der thermischen Zersetzung entstehen.

Aus den Abb. 36-41 geht jedoch deutlich hervor, daß nur der BaO-Dampfdruck eine eindeutige reproduzierbare Abhängigkeit von der Temperatur hat. Der Ba-Dampfdruck ist zu Beginn jeder Messung viel geringer als der BaO-Dampfdruck. Im Laufe der Messung wächst der Ba-Dampfdruck rascher als der von BaO und erreicht bei 2000°K die gleiche Größenordnung wie der BaO-Dampfdruck. Mit abnehmender Temperatur nimmt der BaO-Dampfdruck ab, und zwar rascher als der Ba-Dampfdruck. Bei einer Temperatur von etwa 1700°K, bei der die



Messung begann, ist er auf unmeßbar kleine Beträge abgesunken. Der Ba-Dampfdruck hingegen verschwindet nicht, sondern bleibt 3 Größenordnungen über seinen Anfangswerten. Die folgende schematische Darstellung gibt den Verlauf des Intensitätsverhältnisses während einer Messung wieder.

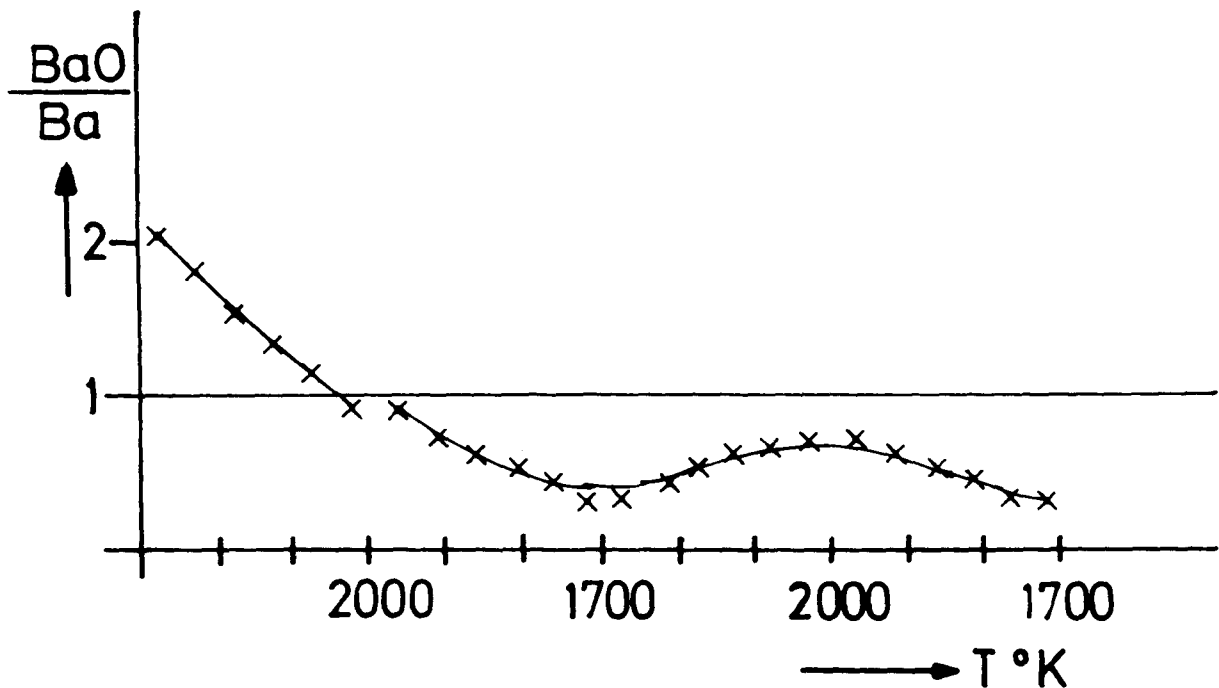


Abb.34 Schematische Darstellung des Intensitätsverhältnisses BaO/Ba während einer Messung in einer Mo-Zelle mit Mo-Tiegel

Eine Reproduzierbarkeit des Ba-Dampfdruckes ist nicht gegeben. Abb.34 zeigt sogar, daß während der Aufnahme einiger Meßpunkte trotz konstanter Temperatur eine Veränderung des Ba-Druckes und damit eine Veränderung des Verhältnisses Ba/BaO eintrat.

Das bedeutet, daß Ba aus BaO entstanden sein muß. Hierfür gibt es zwei Möglichkeiten:

1. Dissoziation von BaO durch Elektronenstoß im Ionenstoßraum der Meßanlage.

2. Reduktion von BaO an den Innenwänden der Knudsenzelle aus Molybdän.

Der unter Punkt 1 erwähnte Dissoziationsvorgang dürfte nur eine untergeordnete Rolle spielen und wurde zu Beginn dieses Abschnittes behandelt.

Auf den Reduktionsvorgang unter Punkt 2 wurde bei der Erörterung der Tiegelmaterialien im Abschnitt 4.4.2. eingegangen. Zusammenfassend resultiert, daß durch Messung des BaO-Dampfdruckes über der Probe der thermische Zerfall des  $\text{BaZrO}_3$  als Funktion der Temperatur verfolgt und daraus nach der van Hoff'schen Reaktionsisobare die Reaktionsenthalpie des  $\text{BaZrO}_3$  berechnet werden kann.

4.4.5. Bestimmung der Barium- und Bariumoxidpartialdrücke über den Proben

Wie in 4.1. erwähnt, wurde bei jeder Dampfdruckmessung die Apparatur mit Silber geeicht. Nach der Eichung und der Schmelzpunktbestimmung des Silbers zur Temperatureichung wurde die Eichsubstanz verdampft, damit bei den folgenden Ba- bzw. BaO-Dampfdruckmessungen eine Wechselwirkung zwischen Probe und Eichsubstanz ausgeschlossen werden konnte.

Die Verdampfung des Silbers erfolgte bei ca.  $1600^\circ\text{K}$ . Bei etwa  $1700^\circ\text{K}$  begann die eigentliche Dampfdruckmessung der Probe. Im Verlauf dieser Untersuchungen wurde bei jeder Temperatur sowohl der  $\text{Ba}^+$ - als auch der  $\text{BaO}^+$ -Ionenstrom nacheinander aufgezeichnet. Die Temperaturänderung von Meßpunkt zu Meßpunkt betrug ca.  $30^\circ\text{K}$ .

Um Vergleiche für die Richtigkeit der Dampfdruckmessungen zu haben, wurden die Partialdrücke von BaO über BaO der Fa. Merck bestimmt und mit den von

Hilpert et al.<sup>5)</sup> angegebenen Werten verglichen. Im Temperaturbereich zwischen 1407 und 1639°K ergab die Ausgleichsrechnung nach der Methode der kleinsten Quadrate folgende Sättigungsdrucke:

$$\log p = - (2,173 \pm 0,016) \frac{10^4}{T} + 9,95 \pm 0,11 \quad (20)$$

Nach der Methode des 2.Hauptsatzes ergab sich bei 1530°K für die Sublimationsenthalpie  ${}_sH_{1530}^0 = 99$  kcal/Mol. Dieser Wert und die gemessenen BaO-Drucke stimmen exakt überein mit den Messungen von Hilpert<sup>5)</sup>. Die über den verschiedenen Proben bestimmten Ba- bzw. BaO-Drucke sind in logarithmischem Maßstab in den Abbildungen 35 bis 40 als Funktion der reziproken Temperatur aufgetragen. Mit Hilfe einer Ausgleichsrechnung<sup>5)</sup> wurden nach der Methode der kleinsten Quadrate aus den einzelnen Meßpunkten arithmetische Ausdrücke für die Dampfdruckkurven im untersuchten Temperaturbereich berechnet, die in Tab.7 zusammengestellt sind.

Die nach der Methode des 2.Hauptsatzes ermittelten Reaktionsenthalpien (vgl.Gl.(8), S.22 ) sind in Tab.14 angegeben. Sie gelten für eine mittlere Temperatur  $T_m = \frac{1}{2} (T_{\max} - T_{\min})$ , wobei  $T_{\max}$  bzw.  $T_{\min}$  die während der Messung auftretenden maximalen bzw. minimalen Temperaturen sind. Die Bestimmung der Drücke und der Enthalpien, sowie die Ausgleichsrechnung erfolgte auf der Grundlage eines von Hilpert<sup>5)</sup> angegebenen Rechenprogrammes.

Abb.35 BaO-Partialdrücke über BaO-Standard der  
Fa.Merck, Darmstadt

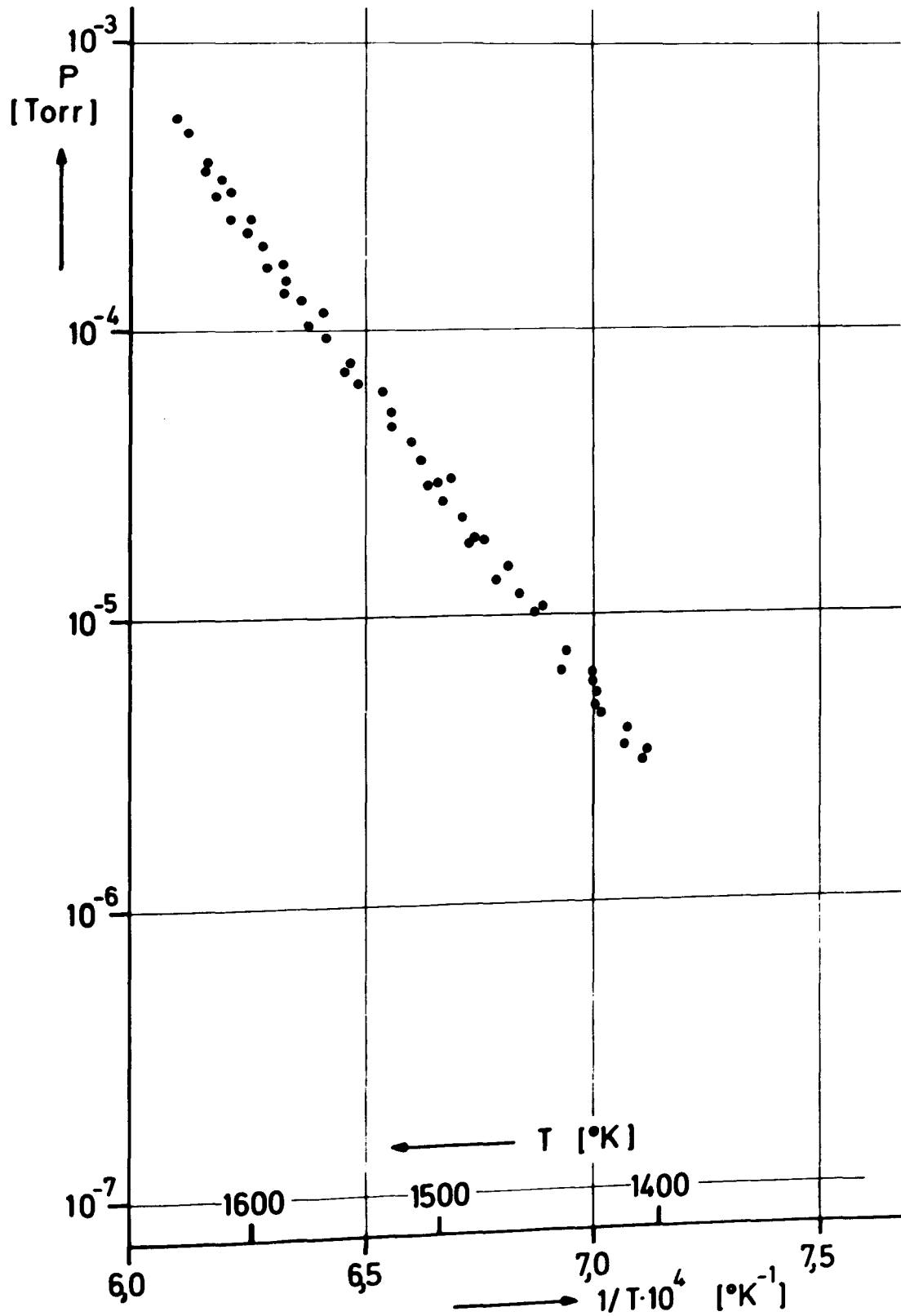


Abb. 36 Bariumoxidpartialdrücke über der Sinterprobe  
1a mit der Zusammensetzung  $0.9 \text{ BaO} \cdot 1.1 \text{ ZrO}_2$

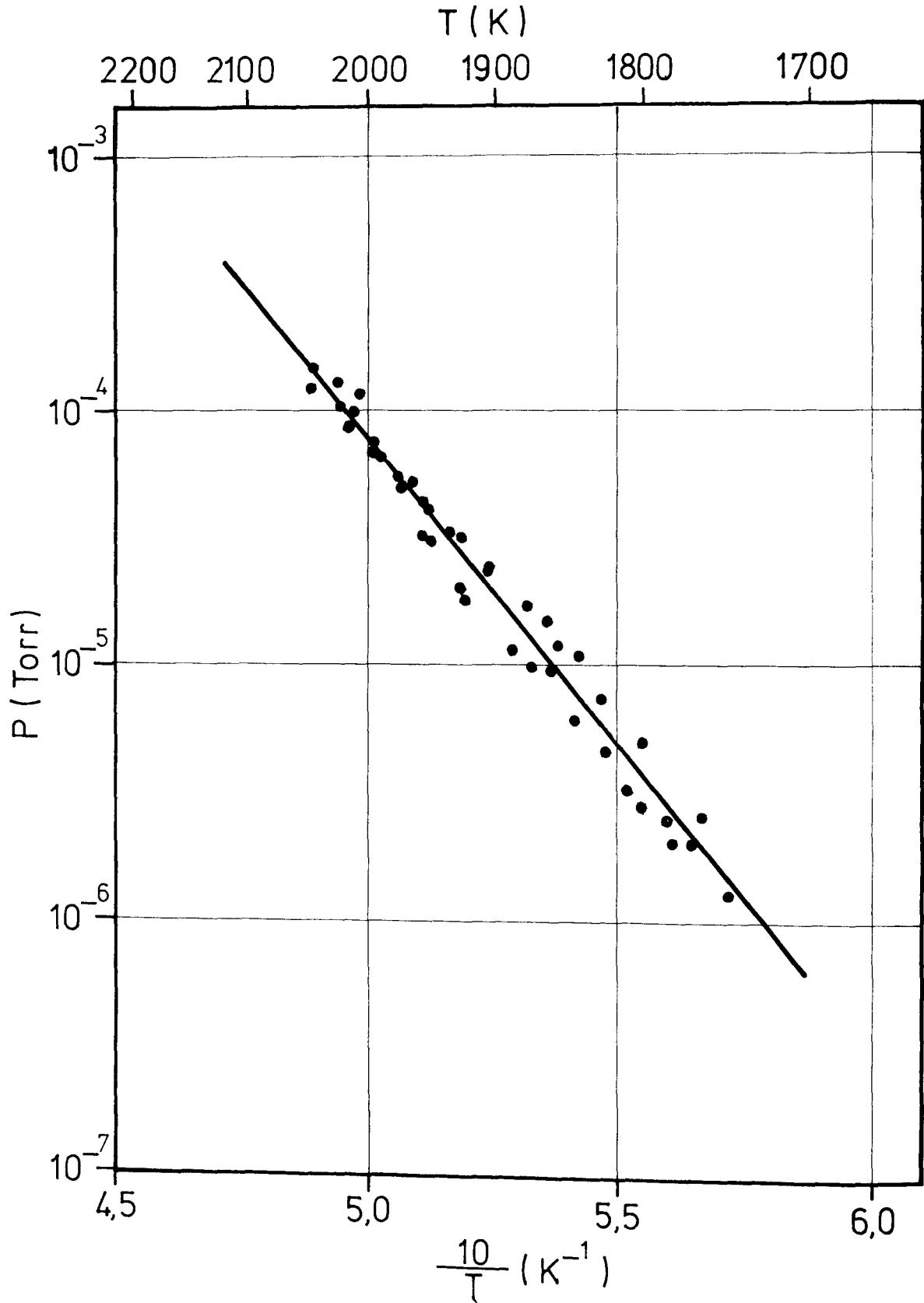


Abb.37 Bariumoxidpartialdrücke über der Sinterprobe 2a  
mit der Zusammensetzung  $1 \text{ BaO} \cdot 3 \text{ ZrO}_2$

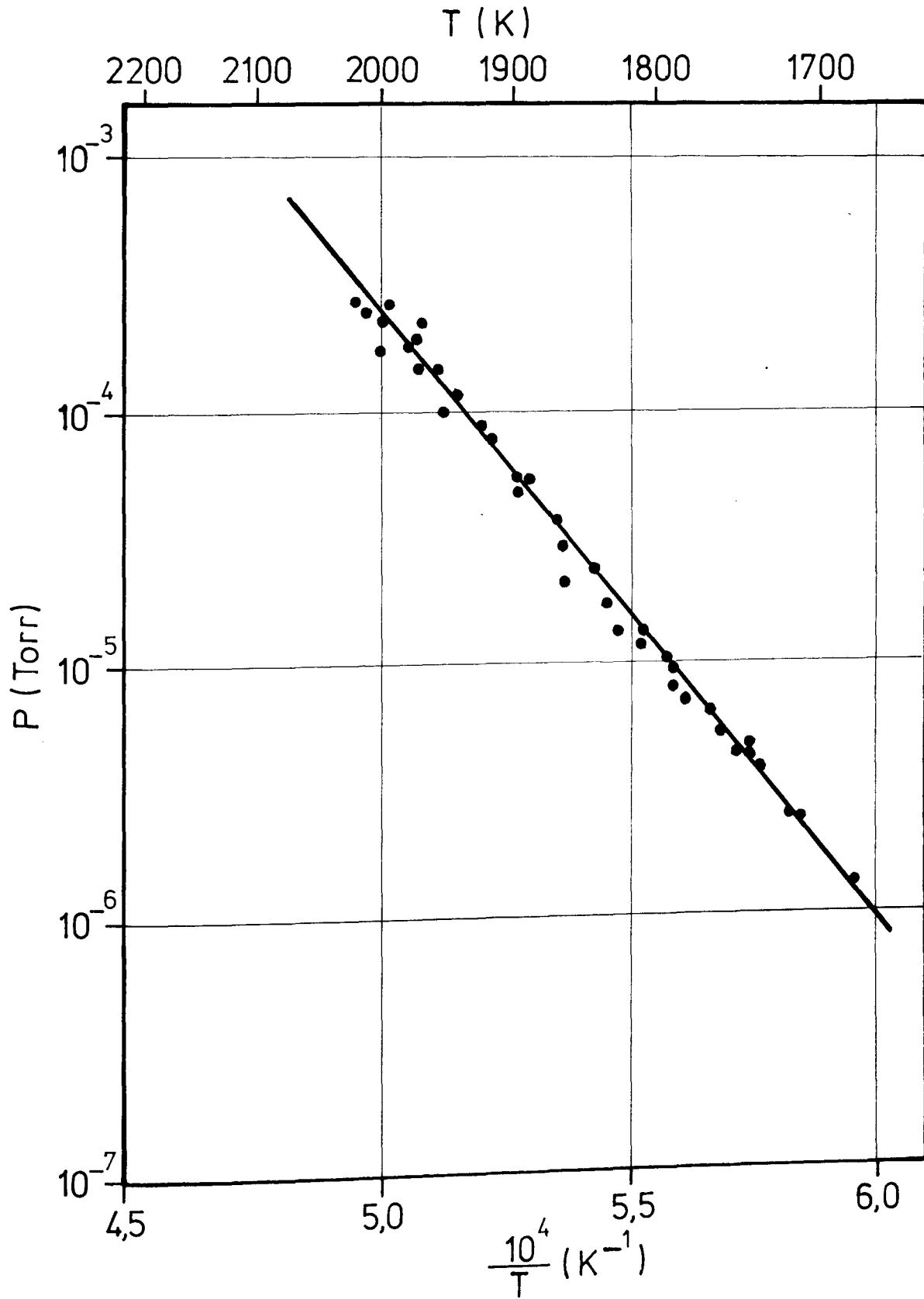


Abb. 38 Bariumoxidpartialdrücke über der Sinterprobe 3a  
mit der Zusammensetzung  $1 \text{ BaO} \cdot 9 \text{ ZrO}_2$

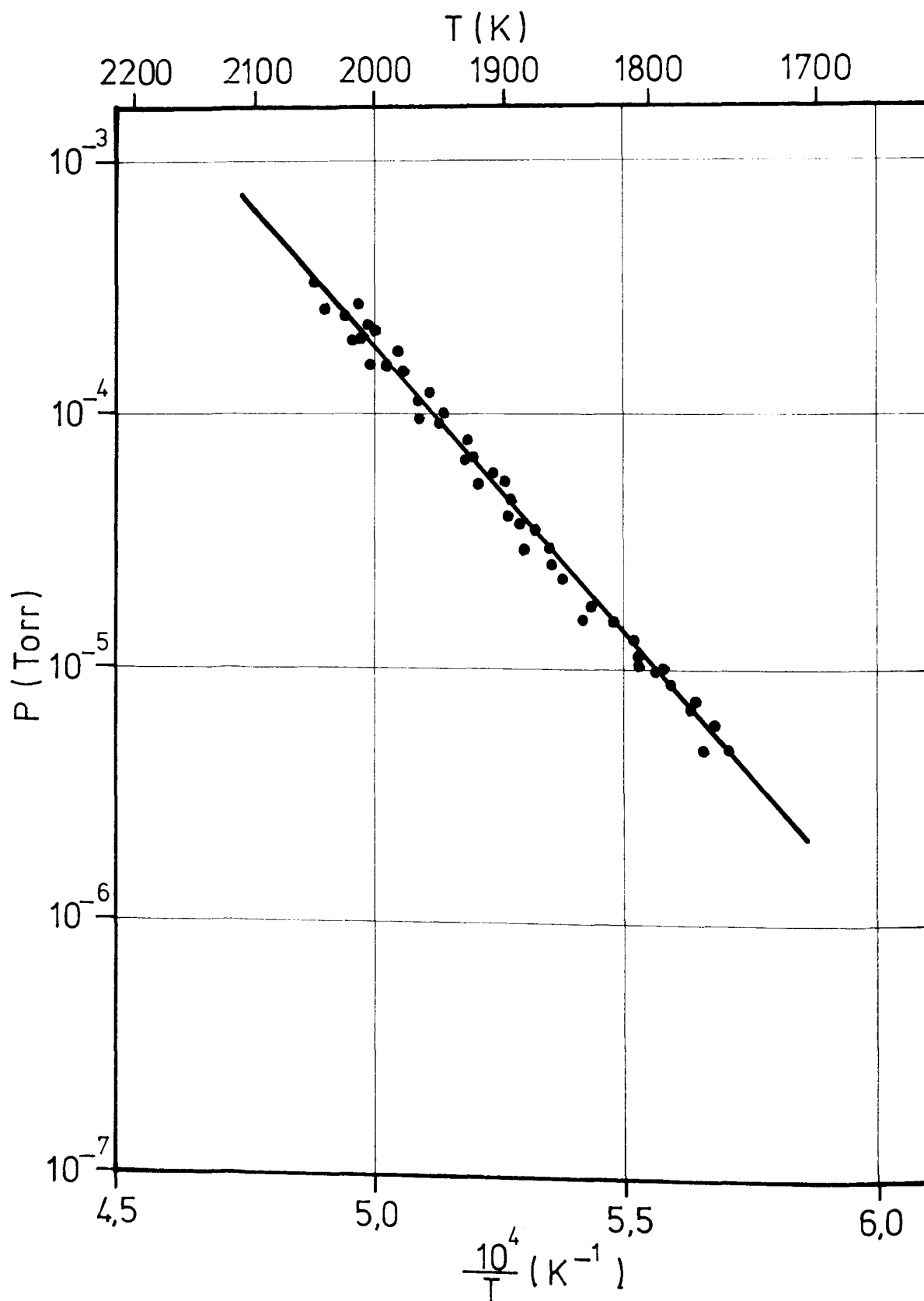


Abb. 39 Bariumoxidpartialdrücke über der mit dem Laser geschmolzenen Probe 1b mit der Zusammensetzung  $0.9 \text{ BaO} \cdot 1.1 \text{ ZrO}_2$

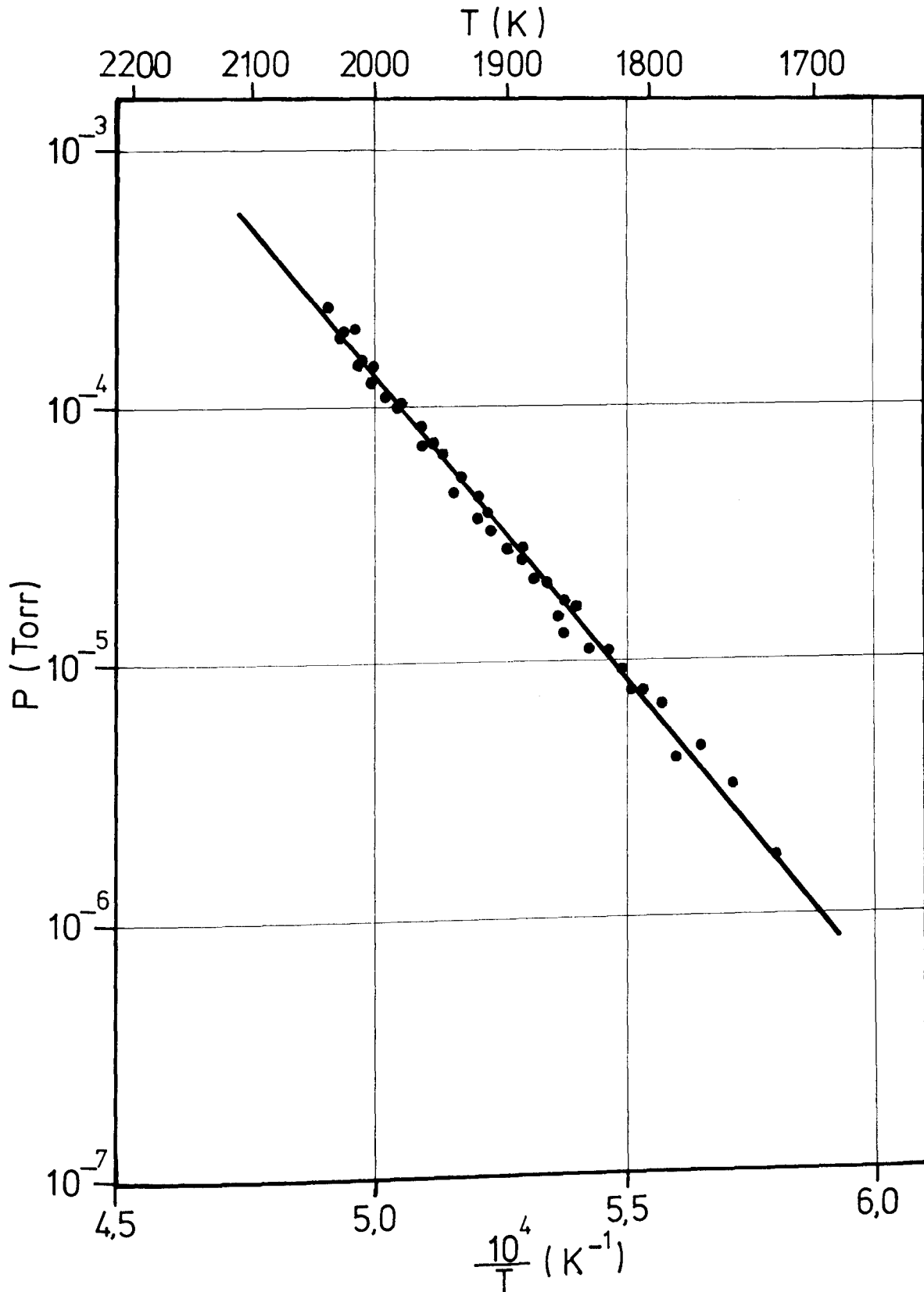




Abb. 4o Bariumoxidpartialdrücke über der mit dem Laser geschmolzenen Probe 2b mit der Zusammensetzung  $1 \text{ BaO} \cdot 3 \text{ ZrO}_2$

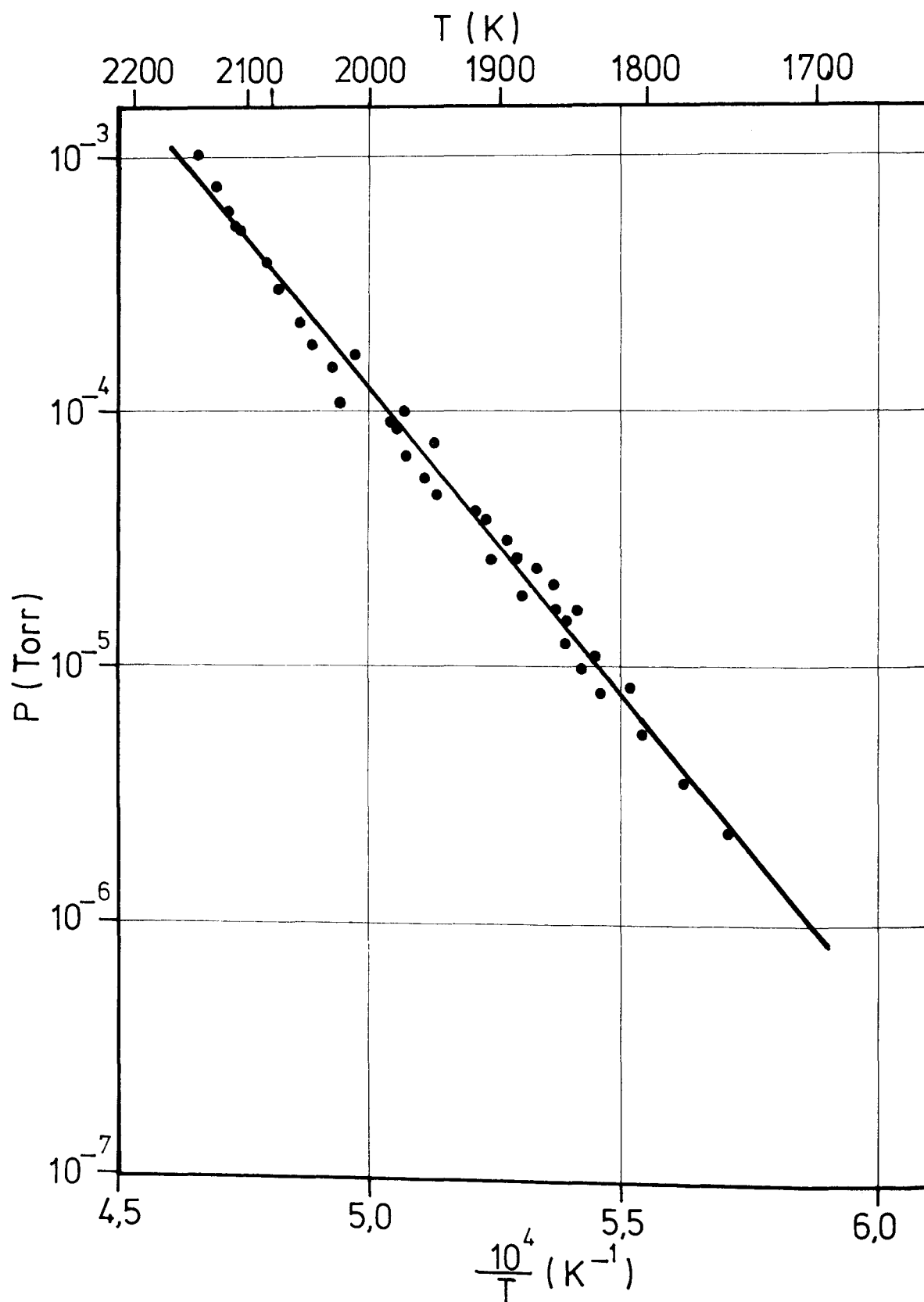


Abb. 41 Bariumoxidpartialdrücke über der mit dem Laser geschmolzenen Probe 3b mit der Zusammensetzung  $1 \text{ BaO} \cdot 9 \text{ ZrO}_2$

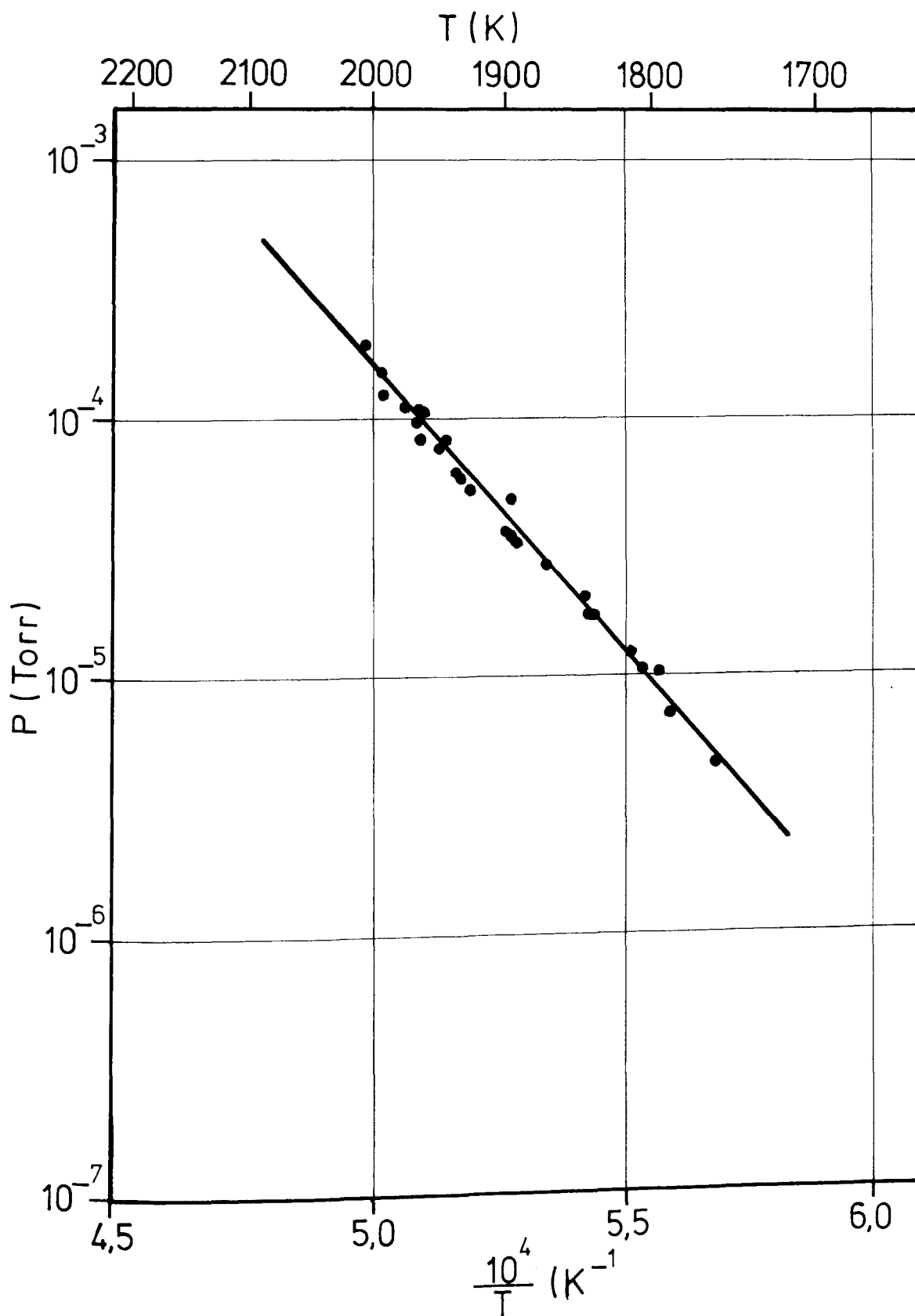


Abb. 42 Bariumoxidpartialdrücke über der Probe  $\text{BaZrO}_3$  der  
Fa. Cerac, Probe-Nr.: 5a

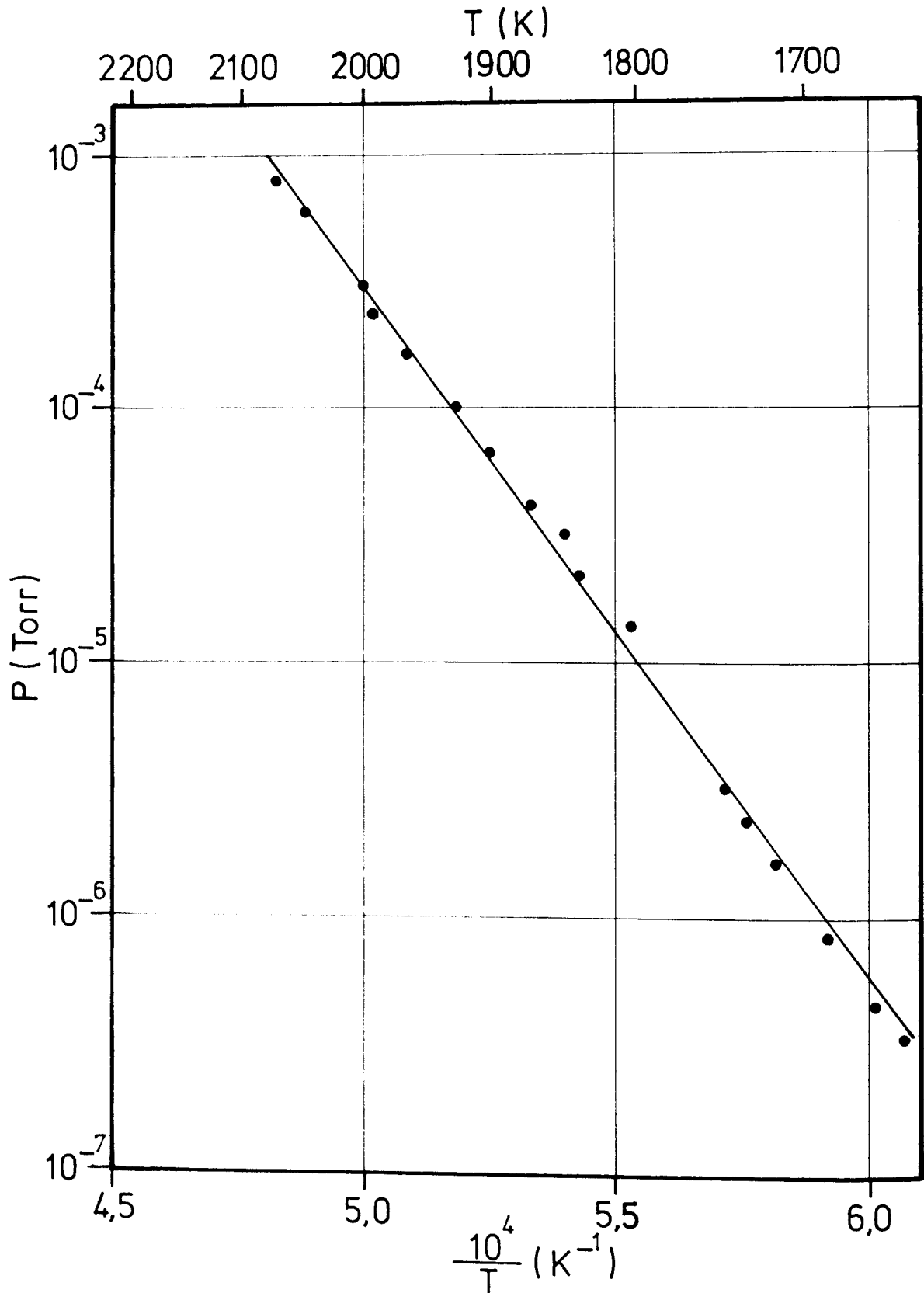
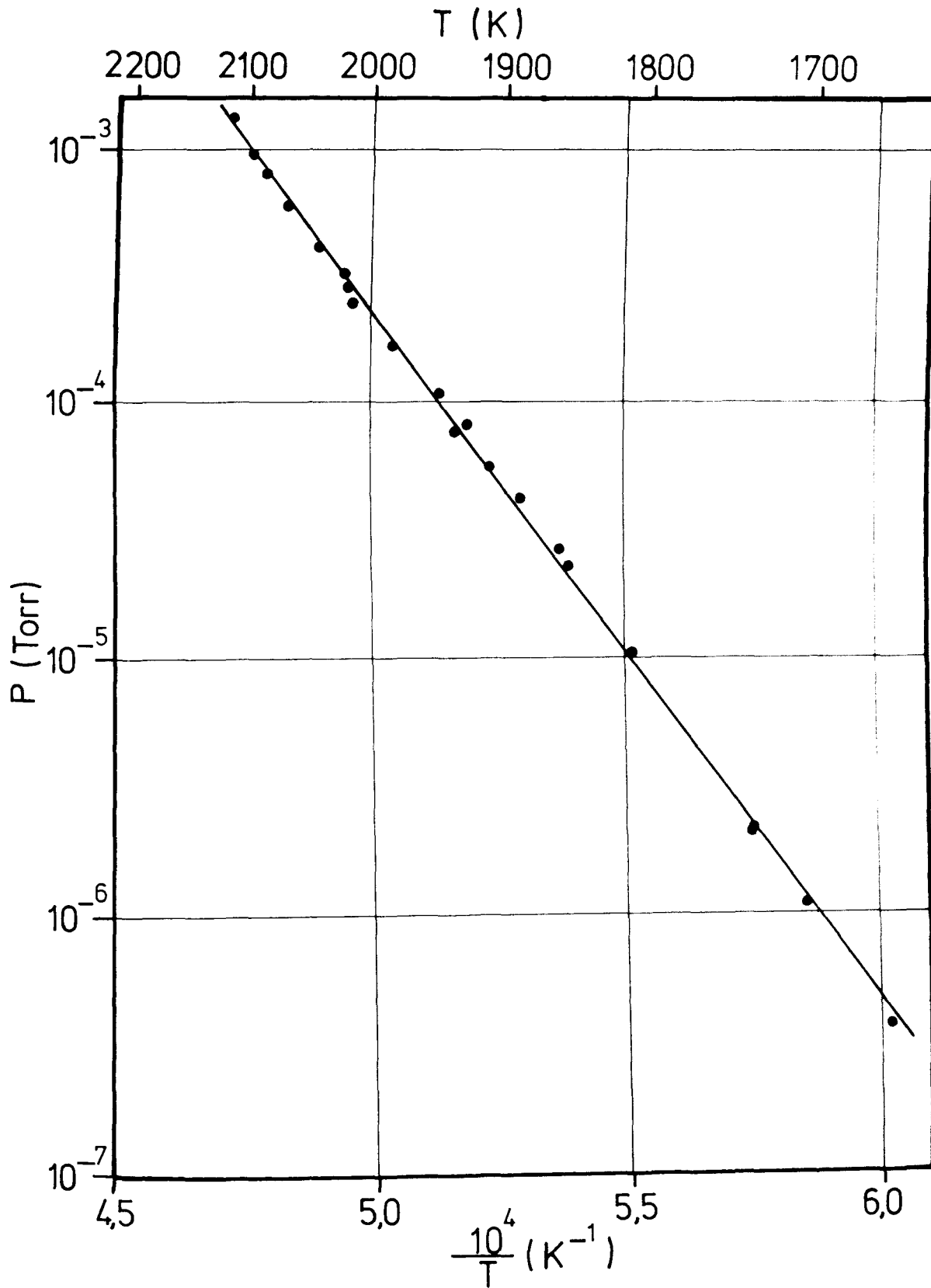


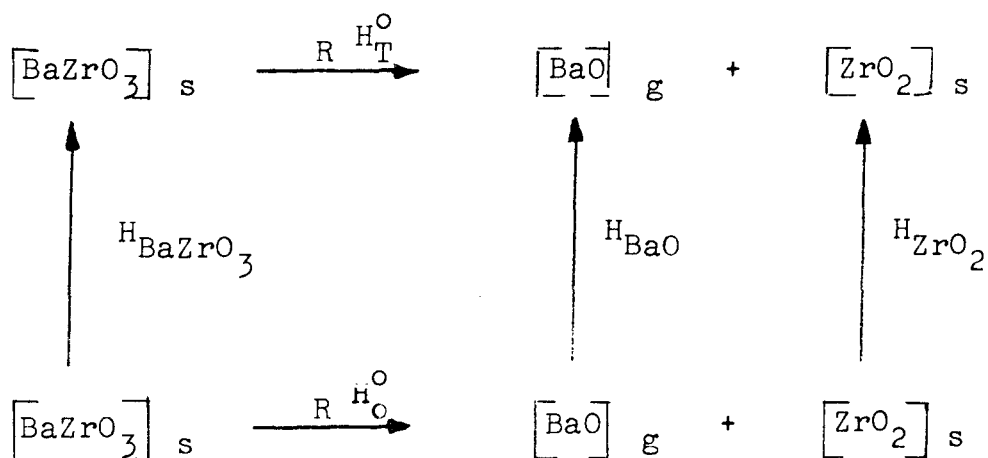
Abb. 43 Bariumoxidpartialdrücke über der Probe  $\text{BaZrO}_3$  der  
Fa. Cerac, Probe-Nr.: 5b



Nr.:	Probe	Dampfdruck von BaO(p in Torr, T in °K)	Temperaturbereich	P <sub>BaO</sub> bei 1875 °K (Torr)
1a	0.9BaO 1.1ZrO <sub>2</sub> gesintert	$\log p = -2.407 \pm 0.059 \frac{10^4}{T} + 7.94 \pm 0.31$	1744 bis 2044 °K	$1.27 \cdot 10^{-5}$
2a	1 BaO 3ZrO <sub>2</sub> gesintert	$\log p = -2.42 \pm 0.043 \frac{10^4}{T} + 8.49 \pm 0.23$	1718 bis 2030 °K	$3.83 \cdot 10^{-5}$
3a	1 BaO 9ZrO <sub>2</sub> gesintert	$\log p = -2.254 \pm 0.033 \frac{10^4}{T} + 7.54 \pm 0.17$	1749 bis 2048 °K	$3.30 \cdot 10^{-5}$
1b	0.9BaO 1.1ZrO <sub>2</sub> lasergeschmolzen	$\log p = -2.361 \pm 0.033 \frac{10^4}{T} + 7.9 \pm 0.17$	1783 bis 2034 °K	$2.03 \cdot 10^{-5}$
2b	1BaO 3ZrO <sub>2</sub> lasergeschmolzen	$\log p = -2.387 \pm 0.045 \frac{10^4}{T} + 8.03 \pm 0.23$	1749 bis 2144 °K	$1.99 \cdot 10^{-5}$
3b	1BaO 9ZrO <sub>2</sub> lasergeschmolzen	$\log p = -2.235 \pm 0.041 \frac{10^4}{T} + 7.39 \pm 0.21$	1760 bis 2006 °K	$2.95 \cdot 10^{-5}$
5a	BaZrO <sub>3</sub>	$\log p = -2.698 \pm 0.033 \frac{10^4}{T} + 9.97 \pm 0.18$	1647 bis 2072 °K	$3.83 \cdot 10^{-5}$
5b	BaZrO <sub>3</sub>	$\log p = -2.682 \pm 0.037 \frac{10^4}{T} + 9.77 \pm 0.12$	1659 bis 2098	$3.81 \cdot 10^{-5}$

Tab. 7 Gleichungen der Bariumoxiddampfdruckkurven gemessen über den Proben

Die in der Literatur angegebenen Enthalpien beziehen sich im allgemeinen auf  $0^\circ$  oder  $298^\circ\text{K}$ . Um die in dieser Arbeit ermittelten Enthalpien, die bei den Temperaturen  $T_m$  gelten, mit den Literaturwerten anderer Substanzen vergleichen zu können, ist eine Umrechnung von der Temperatur  $T_m$  auf  $0^\circ\text{K}$  erforderlich. Dies ist über den folgenden Kreisprozess möglich:



Hierbei gilt:

$$\begin{aligned}
 H_{\text{BaZrO}_3} &= (H_T^O - H_O^O) (\text{BaZrO}_3)_s & +) \\
 H_{\text{BaO}} &= (H_T^O - H_O^O) (\text{BaO})_g & ++) \\
 H_{\text{ZrO}_2} &= (H_T^O - H_O^O) (\text{ZrO}_2)_s & +++ )
 \end{aligned}$$

+) Werte in Tab.3

++) Werte von Veits, Gurvich und Rtischeva<sup>45)</sup>

+++ ) Werte aus Janaf Thermochemical Tables<sup>10)</sup>

Da in dem obigen Kreisprozess die gesamte Änderung der Enthalpie gleich 0 ist, gilt:

$$H_{\text{BaZrO}_3} + \Delta_R H_T^{\circ} - H_{\text{BaO}} - H_{\text{ZrO}_2} - \Delta_R H_O^{\circ} = 0$$

bzw.

$$\Delta_R H_T^{\circ} - \Delta_R H_O^{\circ} = H_{\text{BaZrO}_3} - H_{\text{BaO}} - H_{\text{ZrO}_2} \quad (21)$$

Durch Einsetzen in Gl.21 erhält man das in Abb.42 gezeigte Diagramm für die Umrechnung der nach der Methode des 2.Hauptsatzes bestimmten Enthalpien. Die so bestimmten Reaktionsenthalpien bei 0°K sind ebenfalls in Tab.14 eingetragen.

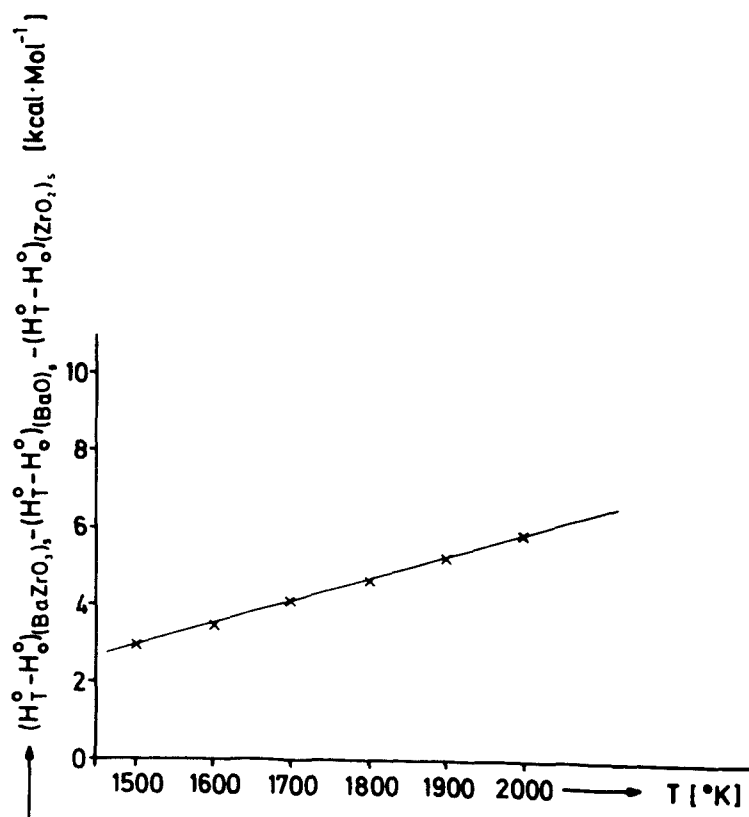


Abb.44

#### 4.4.5.2. Methode des 3. Hauptsatzes

Um eine Bestätigung der nach dem 2. Hauptsatz gefundenen Reaktionsenthalpien für  $\text{BaZrO}_3$  zu erhalten, wurden die Werte auch über den 3. Hauptsatz berechnet. Hierzu wurde Gl.11 herangezogen. Zur Enthalpieberechnung müssen vorher die freien Energiefunktionen ermittelt werden, die sich nach Gl.10 aus den Standardenthalpien und Standardentropien berechnen lassen. Durch lineare Interpolation zwischen diesen Daten, was im untersuchten Temperaturbereich ohne Einschränkung der Genauigkeit möglich ist, können für die verschiedenen Temperaturbereiche die folgenden Beziehungen für die freien Energiefunktionen in cal/Mol angegeben werden.

Für  $[\text{BaO}]_g$  erhält man mit Hilfe der tabellierten Werte<sup>45)</sup>, die in Schritten von  $100^\circ$  angegeben sind, zwischen  $2100^\circ$  und  $1900^\circ\text{K}$

$$\text{gef}_T = - \frac{942,5}{T} - 0,00452 T - 54,62$$

zwischen  $1900^\circ$  und  $1800^\circ\text{K}$

$$\text{gef}_T = - \frac{914}{T} - 0,00488 T - 53,95$$

zwischen  $1800^\circ$  und  $1700^\circ\text{K}$

$$\text{gef}_T = - \frac{860}{T} - 0,00514 T - 53,51$$

Ebenso ergibt sich für  $[\text{ZrO}_2]_s$  aus der Literatur<sup>10)</sup>

zwischen  $2100^\circ$  und  $1900^\circ\text{K}$

$$\text{gef}_T = - \frac{2179}{T} - 0,008905 T - 9,695$$

zwischen  $1900^\circ$  und  $1800^\circ\text{K}$

$$\text{gef}_T = - \frac{2179}{T} - 0,00963 T - 8,317$$



zwischen 1800° und 1700°K

$$\text{gef}_T = - \frac{2179}{T} - 0,001017 T - 7,345$$

Für  $[\text{BaZrO}_3]_5$  ergibt sich aus Tab.3

zwischen 2100° und 1900°K

$$\text{gef}_T = - \frac{11500}{T} - 0,0175 T - 15,05$$

zwischen 1900° und 1800°K

$$\text{gef}_T = - \frac{9600}{T} - 0,0180 T - 15,01$$

zwischen 1800° und 1700°K

$$\text{gef}_T = - \frac{7800}{T} - 0,018 T - 16,1$$

Mit den freien Energiefunktionen  $\text{gef}_T$  wurden mit dem Rechenprogramm<sup>5)</sup> auf der Rechenanlage IBM 360/75 die molaren Standardreaktionsenthalpien bei 0°K  $\Delta R_o H_o^\circ$  berechnet. Die Werte sind in Tab.8-13 in Spalte 6 angegeben. Außerdem sind in Spalte 3 die Werte für die freien Enthalpien  $\Delta R G_T^\circ$  sowie in Spalte 4 und 5 die freien Energiefunktionen für die Reaktionsprodukte und Ausgangsstoffe aufgeführt.

Tab.8 Aus den Daten der Probenmessung Nr.1a (Abb.36) mit der Methode nach dem 3. Hauptsatz bestimmte molare Standardreaktionsenthalpie von BaO und die für ihre Berechnung nach Gl.11 benötigten thermodynamischen Größen.

Nr.	Meßpunkt [°K]	$\Delta_s G_T^\circ$ [cal/Mol]	$gef_{T_{Prod.}}$ [cal/Mol°K]	$gef_{T_{BaZrO_3}}$ [cal/Mol°K]	$\Delta_s H_T^\circ$ [cal/Mol]
1	0.184015E 04	0.658750E 05	-0.906484E 02	-0.534696E 02	0.134290E 06
2	0.186515E 04	0.657206E 05	-0.909886E 02	-0.538371E 02	0.135014E 06
3	0.190315E 04	0.651918E 05	-0.915049E 02	-0.543977E 02	0.135812E 06
4	0.193415E 04	0.650142E 05	-0.918948E 02	-0.548434E 02	0.136677E 06
5	0.194715E 04	0.646710E 05	-0.920586E 02	-0.550312E 02	0.136769E 06
6	0.196915E 04	0.645341E 05	-0.923360E 02	-0.553502E 02	0.137365E 06
7	0.198515E 04	0.640597E 05	-0.925380E 02	-0.555831E 02	0.137421E 06
8	0.200715E 04	0.630513E 05	-0.928161E 02	-0.559046E 02	0.137138E 06
9	0.202115E 04	0.623657E 05	-0.929933E 02	-0.561099E 02	0.136913E 06
10	0.204415E 04	0.627522E 05	-0.932847E 02	-0.564484E 02	0.138051E 06
11	0.201615E 04	0.631207E 05	-0.929300E 02	-0.560365E 02	0.137504E 06
12	0.199015E 04	0.636139E 05	-0.926012E 02	-0.556561E 02	0.137140E 06
13	0.199515E 04	0.639534E 05	-0.924644E 02	-0.557291E 02	0.137645E 06
14	0.194815E 04	0.658231E 05	-0.920712E 02	-0.550456E 02	0.137954E 06
15	0.192115E 04	0.669433E 05	-0.917312E 02	-0.546561E 02	0.138170E 06
16	0.189015E 04	0.675419E 05	-0.913294E 02	-0.542065E 02	0.137710E 06
17	0.186215E 04	0.672931E 05	-0.909478E 02	-0.537929E 02	0.136481E 06
18	0.182315E 04	0.684199E 05	-0.904174E 02	-0.532207E 02	0.136235E 06
19	0.179915E 04	0.693043E 05	-0.900891E 02	-0.528201E 02	0.136357E 06
20	0.178015E 04	0.697094E 05	-0.898162E 02	-0.525243E 02	0.136095E 06
21	0.176215E 04	0.682589E 05	-0.895581E 02	-0.522451E 02	0.134010E 06
22	0.180115E 04	0.672106E 05	-0.901189E 02	-0.529000E 02	0.134247E 06
23	0.182815E 04	0.669096E 05	-0.904853E 02	-0.532938E 02	0.134901E 06
24	0.185315E 04	0.660809E 05	-0.908252E 02	-0.536605E 02	0.134953E 06
25	0.187915E 04	0.657087E 05	-0.911794E 02	-0.540438E 02	0.135492E 06
26	0.190515E 04	0.652922E 05	-0.915301E 02	-0.544264E 02	0.135980E 06
27	0.192615E 04	0.649799E 05	-0.917941E 02	-0.547281E 02	0.136375E 06
28	0.195515E 04	0.646013E 05	-0.921594E 02	-0.551470E 02	0.136966E 06
29	0.196215E 04	0.641595E 05	-0.922477E 02	-0.552485E 02	0.136757E 06
30	0.203915E 04	0.633762E 05	-0.932213E 02	-0.563747E 02	0.138512E 06
31	0.204315E 04	0.634926E 05	-0.932720E 02	-0.564337E 02	0.138759E 06
32	0.201515E 04	0.639039E 05	-0.929174E 02	-0.560219E 02	0.138254E 06
33	0.199015E 04	0.641261E 05	-0.926012E 02	-0.556561E 02	0.137652E 06
34	0.197415E 04	0.644247E 05	-0.923991E 02	-0.554229E 02	0.137421E 06
35	0.195015E 04	0.656293E 05	-0.920964E 02	-0.550746E 02	0.137827E 06
36	0.192615E 04	0.667339E 05	-0.917941E 02	-0.547281E 02	0.138129E 06
37	0.187315E 04	0.676159E 05	-0.910976E 02	-0.539551E 02	0.137189E 06
38	0.184315E 04	0.682621E 05	-0.906892E 02	-0.535136E 02	0.136782E 06
39	0.181015E 04	0.692430E 05	-0.902410E 02	-0.530310E 02	0.136599E 06
40	0.178515E 04	0.692241E 05	-0.898880E 02	-0.526021E 02	0.135785E 06
41	0.176815E 04	0.693748E 05	-0.896441E 02	-0.523381E 02	0.135337E 06
42	0.174415E 04	0.699993E 05	-0.893003E 02	-0.519668E 02	0.135115E 06

Tab.9 Aus den Daten der Probenmessungen Nr.2a (Abb.37) mit der Methode nach dem 3. Hauptsatz bestimmte molare Standardreaktionsenthalpie von BaO und die für ihre Berechnung nach Gl.11 benötigten thermodynamischen Größen.

Nr.	Meßpunkt [°K]	$\Delta_s G_T^0$ [cal Mol]	gef <sub>T</sub> Prod. [cal Mol°K]	gef <sub>T</sub> BaZrO <sub>3</sub> [cal Mol°K]	$\Delta_s H_T^0$ [cal Mol]
1	0.171815E 04	0.666723E 05	-0.889286E 02	-0.515665E 02	0.130866E 06
2	0.174915E 04	0.659351E 05	-0.893719E 02	-0.520440E 02	0.131227E 06
3	0.179015E 04	0.647152E 05	-0.899598E 02	-0.526798E 02	0.131452E 06
4	0.183215E 04	0.641048E 05	-0.905397E 02	-0.533523E 02	0.132238E 06
5	0.186415E 04	0.632741E 05	-0.909750E 02	-0.538224E 02	0.132532E 06
6	0.189515E 04	0.624302E 05	-0.913977E 02	-0.542807E 02	0.132772E 06
7	0.199815E 04	0.607500E 05	-0.927023E 02	-0.557729E 02	0.134541E 06
8	0.201115E 04	0.597315E 05	-0.928668E 02	-0.559632E 02	0.133950E 06
9	0.201615E 04	0.594818E 05	-0.929300E 02	-0.560365E 02	0.133865E 06
10	0.203015E 04	0.566023E 05	-0.931073E 02	-0.562422E 02	0.131444E 06
11	0.199015E 04	0.586184E 05	-0.926012E 02	-0.556561E 02	0.132145E 06
12	0.196715E 04	0.588279E 05	-0.923108E 02	-0.553211E 02	0.131592E 06
13	0.192215E 04	0.609842E 05	-0.917438E 02	-0.546705E 02	0.132245E 06
14	0.189515E 04	0.618913E 05	-0.913977E 02	-0.542807E 02	0.132234E 06
15	0.186415E 04	0.644039E 05	-0.909750E 02	-0.538224E 02	0.133662E 06
16	0.182715E 04	0.647641E 05	-0.904717E 02	-0.532792E 02	0.132720E 06
17	0.179515E 04	0.646497E 05	-0.900316E 02	-0.527577E 02	0.131562E 06
18	0.176415E 04	0.651530E 05	-0.895968E 02	-0.522761E 02	0.130975E 06
19	0.173915E 04	0.655780E 05	-0.892288E 02	-0.518896E 02	0.130516E 06
20	0.167715E 04	0.671541E 05	-0.883441E 02	-0.509394E 02	0.129887E 06
21	0.170815E 04	0.664192E 05	-0.887859E 02	-0.514130E 02	0.130258E 06
22	0.173915E 04	0.652886E 05	-0.892288E 02	-0.518896E 02	0.130227E 06
23	0.178015E 04	0.653964E 05	-0.898162E 02	-0.525243E 02	0.131782E 06
24	0.181115E 04	0.646392E 05	-0.902545E 02	-0.530456E 02	0.132030E 06
25	0.195115E 04	0.614935E 05	-0.921090E 02	-0.550891E 02	0.133725E 06
26	0.197115E 04	0.605149E 05	-0.923613E 02	-0.553793E 02	0.133412E 06
27	0.199815E 04	0.596929E 05	-0.927023E 02	-0.557729E 02	0.133483E 06
28	0.197915E 04	0.599833E 05	-0.924622E 02	-0.554957E 02	0.133146E 06
29	0.197115E 04	0.594844E 05	-0.923613E 02	-0.553793E 02	0.132381E 06
30	0.195615E 04	0.600465E 05	-0.921720E 02	-0.551615E 02	0.132445E 06
31	0.193815E 04	0.604449E 05	-0.919452E 02	-0.549011E 02	0.132242E 06
32	0.191415E 04	0.611492E 05	-0.916432E 02	-0.545555E 02	0.132140E 06
33	0.189015E 04	0.617379E 05	-0.913294E 02	-0.542065E 02	0.131906E 06
34	0.186915E 04	0.625993E 05	-0.910431E 02	-0.538961E 02	0.132033E 06
35	0.184315E 04	0.632602E 05	-0.906892E 02	-0.535136E 02	0.131780E 06
36	0.181115E 04	0.642640E 05	-0.902545E 02	-0.530456E 02	0.131655E 06
37	0.179115E 04	0.653690E 05	-0.899742E 02	-0.526954E 02	0.132141E 06
38	0.176015E 04	0.656229E 05	-0.895294E 02	-0.522141E 02	0.131303E 06
39	0.173415E 04	0.658261E 05	-0.891573E 02	-0.518126E 02	0.130587E 06

Tab.10 Aus den Daten der Probenmessungen Nr.3a (Abb.38) mit der Methode nach dem 3. Hauptsatz bestimmte molare Standardreaktionsenthalpie von BaO und die für ihre Berechnung nach Gl.11 benötigten thermodynamischen Größen.

Nr.	Meßpunkt [°K]	$\Delta_s G_T^O$ [cal Mol]	gef <sub>T</sub> Prod. [cal Mol°K]	gef <sub>T</sub> BaZrO <sub>3</sub> [cal Mol°K]	$\Delta_s H_T^O$ [cal Mol]
1	0.176515E 04	0.661789E 05	-0.896011E 02	-0.522916E 02	0.132036E 06
2	0.180615E 04	0.649623E 05	-0.901867E 02	-0.529728E 02	0.132176E 06
3	0.183715E 04	0.641964E 05	-0.906076E 02	-0.534256E 02	0.132505E 06
4	0.186915E 04	0.634006E 05	-0.910431E 02	-0.538961E 02	0.132834E 06
5	0.189015E 04	0.631985E 05	-0.913294E 02	-0.542065E 02	0.133366E 06
6	0.190015E 04	0.621228E 05	-0.914672E 02	-0.543547E 02	0.132642E 06
7	0.192115E 04	0.618676E 05	-0.917312E 02	-0.546561E 02	0.133094E 06
8	0.196215E 04	0.619069E 05	-0.922477E 02	-0.552485E 02	0.134505E 06
9	0.197315E 04	0.605475E 05	-0.923865E 02	-0.554083E 02	0.133511E 06
10	0.199815E 04	0.598297E 05	-0.927023E 02	-0.557729E 02	0.133620E 06
11	0.201115E 04	0.592836E 05	-0.928668E 02	-0.559632E 02	0.133502E 06
12	0.200015E 04	0.597983E 05	-0.927276E 02	-0.558022E 02	0.133655E 06
13	0.197915E 04	0.601758E 05	-0.924622E 02	-0.554957E 02	0.133338E 06
14	0.195615E 04	0.608395E 05	-0.921720E 02	-0.551615E 02	0.133238E 06
15	0.194515E 04	0.612102E 05	-0.920334E 02	-0.550022E 02	0.133241E 06
16	0.192615E 04	0.615173E 05	-0.917941E 02	-0.547281E 02	0.132912E 06
17	0.190515E 04	0.619550E 05	-0.915301E 02	-0.544264E 02	0.132643E 06
18	0.189315E 04	0.625463E 05	-0.913704E 02	-0.542510E 02	0.132819E 06
19	0.187915E 04	0.630873E 05	-0.911794E 02	-0.540438E 02	0.132871E 06
20	0.186315E 04	0.636308E 05	-0.909614E 02	-0.538077E 02	0.132854E 06
21	0.183715E 04	0.641964E 05	-0.906076E 02	-0.534256E 02	0.132505E 06
22	0.181115E 04	0.643835E 05	-0.902545E 02	-0.530456E 02	0.131774E 06
23	0.179115E 04	0.647059E 05	-0.899742E 02	-0.526954E 02	0.131478E 06
24	0.177215E 04	0.648487E 05	-0.897015E 02	-0.524001E 02	0.130952E 06
25	0.174915E 04	0.655205E 05	-0.893719E 02	-0.520440E 02	0.130813E 06
26	0.177015E 04	0.650242E 05	-0.896728E 02	-0.523691E 02	0.131057E 06
27	0.179315E 04	0.646798E 05	-0.900029E 02	-0.527266E 02	0.131522E 06
28	0.182215E 04	0.640378E 05	-0.904038E 02	-0.532061E 02	0.131818E 06
29	0.200015E 04	0.612842E 05	-0.927276E 02	-0.558022E 02	0.135141E 06
30	0.201615E 04	0.607548E 05	-0.929300E 02	-0.560365E 02	0.135138E 06
31	0.203715E 04	0.602569E 05	-0.931960E 02	-0.563452E 02	0.135327E 06
32	0.204815E 04	0.595164E 05	-0.933354E 02	-0.565074E 02	0.134946E 06
33	0.184215E 04	0.648039E 05	-0.906756E 02	-0.534989E 02	0.133289E 06
34	0.202415E 04	0.600924E 05	-0.930313E 02	-0.561540E 02	0.134738E 06
35	0.201115E 04	0.606637E 05	-0.928668E 02	-0.559632E 02	0.134882E 06
36	0.198815E 04	0.609590E 05	-0.925759E 02	-0.556269E 02	0.134419E 06
37	0.196215E 04	0.611534E 05	-0.922477E 02	-0.552485E 02	0.133751E 06
38	0.194715E 04	0.616379E 05	-0.920586E 02	-0.550312E 02	0.133736E 06
39	0.192815E 04	0.621958E 05	-0.918193E 02	-0.547569E 02	0.133658E 06
40	0.178515E 04	0.648774E 05	-0.898880E 02	-0.526021E 02	0.131438E 06
41	0.191615E 04	0.627116E 05	-0.916683E 02	-0.545842E 02	0.133770E 06
42	0.189515E 04	0.631328E 05	-0.913977E 02	-0.542807E 02	0.133475E 06
43	0.187415E 04	0.635603E 05	-0.911113E 02	-0.539699E 02	0.133169E 06
44	0.185815E 04	0.640551E 05	-0.908933E 02	-0.537340E 02	0.133103E 06
45	0.180615E 04	0.647658E 05	-0.901867E 02	-0.529728E 02	0.131980E 06
46	0.175915E 04	0.651494E 05	-0.895151E 02	-0.521986E 02	0.130795E 06

Tab.11 Aus den Daten der Probenmessungen Nr.1b (Abb.39) mit der Methode nach dem 3. Hauptsatz bestimmte molare Standardreaktionsenthalpie von BaO und die für ihre Berechnung nach Gl.11 benötigten thermodynamischen Größen.

Nr.	Meßpunkt [°K]	$\Delta_s G_T^\circ$ [cal Mol]	gef <sub>T</sub> Prod. [cal Mol <sup>o</sup> K]	gef <sub>T</sub> BaZrO <sub>3</sub> [cal Mol <sup>o</sup> K]	$\Delta_s H_T^\circ$ [cal Mol]
1	0.178315E 04	0.673487E 05	-0.898593E 02	-0.525710E 02	0.133839E 06
2	0.181715E 04	0.664224E 05	-0.903359E 02	-0.531331E 02	0.134026E 06
3	0.186115E 04	0.661485E 05	-0.909341E 02	-0.537782E 02	0.135301E 06
4	0.187215E 04	0.647646E 05	-0.910840E 02	-0.539404E 02	0.134303E 06
5	0.190015E 04	0.646333E 05	-0.914672E 02	-0.543547E 02	0.135153E 06
6	0.192115E 04	0.635254E 05	-0.917312E 02	-0.546561E 02	0.134752E 06
7	0.195515E 04	0.627167E 05	-0.921594E 02	-0.551470E 02	0.135081E 06
8	0.198115E 04	0.623174E 05	-0.924875E 02	-0.555248E 02	0.135546E 06
9	0.198115E 04	0.622631E 05	-0.924875E 02	-0.555248E 02	0.135492E 06
10	0.200315E 04	0.619043E 05	-0.927655E 02	-0.558461E 02	0.135860E 06
11	0.202715E 04	0.611401E 05	-0.930693E 02	-0.561981E 02	0.135883E 06
12	0.200915E 04	0.614868E 05	-0.928414E 02	-0.559339E 02	0.135640E 06
13	0.198915E 04	0.620876E 05	-0.925886E 02	-0.556415E 02	0.135581E 06
14	0.196415E 04	0.624420E 05	-0.922729E 02	-0.552776E 02	0.135106E 06
15	0.194815E 04	0.630229E 05	-0.920712E 02	-0.550456E 02	0.135154E 06
16	0.194815E 04	0.628340E 05	-0.920712E 02	-0.550456E 02	0.134965E 06
17	0.191115E 04	0.644238E 05	-0.916055E 02	-0.545124E 02	0.135314E 06
18	0.188815E 04	0.645704E 05	-0.913022E 02	-0.541769E 02	0.134668E 06
19	0.186215E 04	0.650522E 05	-0.909478E 02	-0.537929E 02	0.134240E 06
20	0.182115E 04	0.658711E 05	-0.903902E 02	-0.531915E 02	0.133616E 06
21	0.179215E 04	0.659309E 05	-0.899885E 02	-0.527110E 02	0.132738E 06
22	0.176815E 04	0.663824E 05	-0.896441E 02	-0.523381E 02	0.132345E 06
23	0.174915E 04	0.668211E 05	-0.893719E 02	-0.520440E 02	0.132113E 06
24	0.172315E 04	0.680892E 05	-0.890000E 02	-0.516433E 02	0.132460E 06
25	0.181315E 04	0.661860E 05	-0.902816E 02	-0.530748E 02	0.133648E 06
26	0.184415E 04	0.659309E 05	-0.907028E 02	-0.535282E 02	0.134486E 06
27	0.186515E 04	0.656260E 05	-0.909886E 02	-0.538371E 02	0.134919E 06
28	0.188215E 04	0.650905E 05	-0.912203E 02	-0.540881E 02	0.134979E 06
29	0.190215E 04	0.647157E 05	-0.914924E 02	-0.543834E 02	0.135302E 06
30	0.192015E 04	0.643074E 05	-0.917186E 02	-0.546417E 02	0.135501E 06
31	0.193915E 04	0.639697E 05	-0.919578E 02	-0.549155E 02	0.135800E 06
32	0.195515E 04	0.628151E 05	-0.921594E 02	-0.551470E 02	0.135180E 06
33	0.198015E 04	0.622337E 05	-0.924749E 02	-0.555102E 02	0.135429E 06
34	0.200715E 04	0.615408E 05	-0.928161E 02	-0.559046E 02	0.135628E 06
35	0.202215E 04	0.609109E 05	-0.930060E 02	-0.561246E 02	0.135490E 06
36	0.203415E 04	0.603818E 05	-0.931580E 02	-0.563011E 02	0.135354E 06
37	0.201515E 04	0.605995E 05	-0.929174E 02	-0.560219E 02	0.134949E 06
38	0.199815E 04	0.613203E 05	-0.927023E 02	-0.557729E 02	0.135111E 06
39	0.200915E 04	0.615982E 05	-0.928414E 02	-0.559339E 02	0.135751E 06
40	0.198715E 04	0.624398E 05	-0.925633E 02	-0.556123E 02	0.135867E 06
41	0.196115E 04	0.629217E 05	-0.922351E 02	-0.552340E 02	0.135486E 06
42	0.193415E 04	0.631901E 05	-0.918948E 02	-0.548434E 02	0.134853E 06
43	0.191215E 04	0.637806E 05	-0.916180E 02	-0.545268E 02	0.134705E 06
44	0.188715E 04	0.641273E 05	-0.912885E 02	-0.541621E 02	0.134190E 06
45	0.187415E 04	0.646221E 05	-0.911113E 02	-0.539699E 02	0.134231E 06
46	0.185315E 04	0.648681E 05	-0.908252E 02	-0.536605E 02	0.133740E 06
47	0.183015E 04	0.654992E 05	-0.905125E 02	-0.533231E 02	0.133561E 06
48	0.180515E 04	0.659682E 05	-0.901731E 02	-0.529582E 02	0.133147E 06

Tab.12 Aus den Daten der Probenmessungen Nr.2b (Abb.4o) mit der Methode nach dem 3. Hauptsatz bestimmte molare Standardreaktionsenthalpie von BaO und die für ihre Berechnung nach Gl.11 benötigten thermodynamischen Größen.

Nr.	Meßpunkt [°K]	$\Delta_s G_T^\circ$ [cal Mol]	gef <sub>T</sub> Prod. [cal Mol°K]	gef <sub>T</sub> BaZrO <sub>3</sub> [cal Mol°K]	$\Delta_s H_T^\circ$ [cal Mol]
1	0.174915E 04	0.681426E 05	-0.893719E 02	-0.520440E 02	0.133435E 06
2	0.177815E 04	0.676238E 05	-0.897875E 02	-0.524933E 02	0.133939E 06
3	0.180415E 04	0.670773E 05	-0.901596E 02	-0.529437E 02	0.134220E 06
4	0.183115E 04	0.667901E 05	-0.905261E 02	-0.533377E 02	0.134888E 06
5	0.184315E 04	0.664300E 05	-0.906892E 02	-0.535136E 02	0.134950E 06
6	0.185315E 04	0.658451E 05	-0.908252E 02	-0.536605E 02	0.134717E 06
7	0.188515E 04	0.653717E 05	-0.912612E 02	-0.541325E 02	0.135365E 06
8	0.190815E 04	0.649979E 05	-0.915677E 02	-0.544694E 02	0.135787E 06
9	0.202415E 04	0.630928E 05	-0.930313E 02	-0.561540E 02	0.137738E 06
10	0.203215E 04	0.622753E 05	-0.931326E 02	-0.562716E 02	0.137182E 06
11	0.204415E 04	0.618157E 05	-0.932847E 02	-0.564484E 02	0.137115E 06
12	0.205415E 04	0.611389E 05	-0.934115E 02	-0.565960E 02	0.136763E 06
13	0.207115E 04	0.605829E 05	-0.936273E 02	-0.568476E 02	0.136759E 06
14	0.208515E 04	0.599966E 05	-0.938051E 02	-0.570553E 02	0.136626E 06
15	0.210215E 04	0.594281E 05	-0.940212E 02	-0.573082E 02	0.136604E 06
16	0.211515E 04	0.588319E 05	-0.941866E 02	-0.575021E 02	0.136425E 06
17	0.212815E 04	0.582758E 05	-0.943522E 02	-0.576964E 02	0.136285E 06
18	0.214415E 04	0.575321E 05	-0.945560E 02	-0.579360E 02	0.136051E 06
19	0.211315E 04	0.593670E 05	-0.941612E 02	-0.574722E 02	0.136896E 06
20	0.196915E 04	0.619736E 05	-0.923360E 02	-0.553502E 02	0.134804E 06
21	0.194715E 04	0.622829E 05	-0.920586E 02	-0.550312E 02	0.134381E 06
22	0.187415E 04	0.641159E 05	-0.911113E 02	-0.539699E 02	0.133724E 06
23	0.186115E 04	0.641999E 05	-0.909341E 02	-0.537782E 02	0.133353E 06
24	0.184815E 04	0.647140E 05	-0.907572E 02	-0.535870E 02	0.133410E 06
25	0.181115E 04	0.657764E 05	-0.902545E 02	-0.530456E 02	0.133167E 06
26	0.183215E 04	0.654794E 05	-0.905397E 02	-0.533523E 02	0.133612E 06
27	0.186215E 04	0.651448E 05	-0.909478E 02	-0.537929E 02	0.134333E 06
28	0.189515E 04	0.638874E 05	-0.913977E 02	-0.542807E 02	0.134230E 06
29	0.191815E 04	0.637434E 05	-0.916935E 02	-0.546129E 02	0.134869E 06
30	0.195615E 04	0.637653E 05	-0.921720E 02	-0.551615E 02	0.136163E 06
31	0.197915E 04	0.628281E 05	-0.924622E 02	-0.554957E 02	0.135990E 06
32	0.198115E 04	0.626845E 05	-0.924875E 02	-0.555248E 02	0.135913E 06
33	0.200915E 04	0.611457E 05	-0.928414E 02	-0.559339E 02	0.135298E 06
34	0.196915E 04	0.634034E 05	-0.923360E 02	-0.553502E 02	0.136234E 06
35	0.194815E 04	0.641985E 05	-0.920712E 02	-0.550456E 02	0.136330E 06
36	0.191115E 04	0.637605E 05	-0.916055E 02	-0.545124E 02	0.134651E 06
37	0.188915E 04	0.642871E 05	-0.913158E 02	-0.541918E 02	0.134420E 06
38	0.185315E 04	0.651399E 05	-0.908252E 02	-0.536605E 02	0.134012E 06

Tab.13 Aus den Daten der Probenmessungen Nr.3b (Abb.41) mit der Methode nach dem 3. Hauptsatz bestimmte molare Standardreaktionsenthalpie von BaO und die für ihre Berechnung nach Gl.11 benötigten thermodynamischen Größen.

Nr.	Meßpunkt [°K]	$\Delta_s G_T^\circ$ [cal Mol]	gef <sub>T</sub> Prod. [cal Mol°K]	gef <sub>T</sub> BaZrO <sub>3</sub> [cal Mol°K]	$\Delta_s H_T^\circ$ [cal Mol]
1	0.189615E 04	0.624190E 05	-0.914113E 02	-0.542955E 02	0.132796E 06
2	0.192115E 04	0.625106E 05	-0.917312E 02	-0.546561E 02	0.133737E 06
3	0.194615E 04	0.622941E 05	-0.920460E 02	-0.550167E 02	0.134359E 06
4	0.196115E 04	0.618401E 05	-0.922351E 02	-0.552340E 02	0.134405E 06
5	0.197315E 04	0.615539E 05	-0.923865E 02	-0.554083E 02	0.134517E 06
6	0.199015E 04	0.609779E 05	-0.926012E 02	-0.556561E 02	0.134504E 06
7	0.200615E 04	0.605012E 05	-0.928035E 02	-0.558900E 02	0.134555E 06
8	0.198815E 04	0.608308E 05	-0.925759E 02	-0.556269E 02	0.134291E 06
9	0.196315E 04	0.613610E 05	-0.922603E 02	-0.552630E 02	0.133992E 06
10	0.196015E 04	0.614164E 05	-0.922225E 02	-0.552195E 02	0.133948E 06
11	0.194415E 04	0.620100E 05	-0.920208E 02	-0.549878E 02	0.134008E 06
12	0.193215E 04	0.628099E 05	-0.918696E 02	-0.548145E 02	0.134406E 06
13	0.189915E 04	0.635542E 05	-0.914523E 02	-0.543400E 02	0.134036E 06
14	0.187015E 04	0.637325E 05	-0.910567E 02	-0.539109E 02	0.133201E 06
15	0.184215E 04	0.637121E 05	-0.906756E 02	-0.534989E 02	0.132197E 06
16	0.181215E 04	0.645916E 05	-0.902681E 02	-0.530602E 02	0.132018E 06
17	0.179515E 04	0.645691E 05	-0.900316E 02	-0.527577E 02	0.131481E 06
18	0.180515E 04	0.649636E 05	-0.901731E 02	-0.529582E 02	0.132142E 06
19	0.183915E 04	0.642299E 05	-0.906348E 02	-0.534549E 02	0.132609E 06
20	0.189215E 04	0.636547E 05	-0.913567E 02	-0.542362E 02	0.133892E 06
21	0.189615E 04	0.635757E 05	-0.914113E 02	-0.542955E 02	0.133953E 06
22	0.192315E 04	0.629176E 05	-0.917564E 02	-0.546849E 02	0.134212E 06
23	0.193715E 04	0.628186E 05	-0.919326E 02	-0.548867E 02	0.134582E 06
24	0.196115E 04	0.624639E 05	-0.922351E 02	-0.552340E 02	0.135028E 06
25	0.199015E 04	0.616716E 05	-0.926012E 02	-0.556561E 02	0.135198E 06
26	0.200315E 04	0.603096E 05	-0.927655E 02	-0.558461E 02	0.134265E 06
27	0.183515E 04	0.642694E 05	-0.905804E 02	-0.533963E 02	0.132508E 06
28	0.180615E 04	0.649792E 05	-0.901867E 02	-0.529728E 02	0.132193E 06
29	0.178715E 04	0.656571E 05	-0.899167E 02	-0.526332E 02	0.132288E 06
30	0.176015E 04	0.662150E 05	-0.895294E 02	-0.522141E 02	0.131896E 06

Tab.14 Aus den Daten der Probenmessungen Nr.5a (Abb.42) mit der Methode nach dem 3. Hauptsatz bestimmte molare Standardreaktionsenthalpie von BaO und die für ihre Berechnung nach Gl.11 benötigten thermodynamischen Größen.

Nr.	Meßpunkt [°K]	$\Delta_s G_T^\circ$ [cal/Mol]	gef <sub>T</sub> Prod. [cal/Mol <sub>°K</sub> ]	gef <sub>T</sub> BaZrO <sub>3</sub> [cal/Mol <sub>°K</sub> ]	$\Delta_s H_T^\circ$ [cal/Mol]
1	0.197415E 04	0.594000E 05	-0.923991E 02	-0.554229E 02	0.132397E 06
2	0.185115E 04	0.623759E 05	-0.907980E 02	-0.536311E 02	0.131177E 06
3	0.171715E 04	0.680054E 05	-0.889143E 02	-0.515511E 02	0.132164E 06
4	0.164715E 04	0.703205E 05	-0.879178E 02	-0.504841E 02	0.131979E 06
5	0.166115E 04	0.699803E 05	-0.881166E 02	-0.506962E 02	0.132141E 06
6	0.168715E 04	0.689953E 05	-0.884865E 02	-0.510918E 02	0.132086E 06
7	0.173415E 04	0.672236E 05	-0.891573E 02	-0.518126E 02	0.131985E 06
8	0.174715E 04	0.667638E 05	-0.893432E 02	-0.520131E 02	0.131985E 06
9	0.180815E 04	0.639298E 05	-0.902138E 02	-0.530019E 02	0.131215E 06
10	0.184015E 04	0.633739E 05	-0.906484E 02	-0.534696E 02	0.131789E 06
11	0.187615E 04	0.621900E 05	-0.911385E 02	-0.539995E 02	0.131868E 06
12	0.190415E 04	0.614427E 05	-0.915175E 02	-0.544120E 02	0.132097E 06
13	0.193015E 04	0.606858E 05	-0.918445E 02	-0.547857E 02	0.132215E 06
14	0.196615E 04	0.599727E 05	-0.922982E 02	-0.553066E 02	0.132704E 06
15	0.199415E 04	0.593015E 05	-0.926518E 02	-0.557145E 02	0.132960E 06
16	0.202015E 04	0.584124E 05	-0.929807E 02	-0.560952E 02	0.132926E 06
17	0.204915E 04	0.571634E 05	-0.933481E 02	-0.565222E 02	0.132625E 06
18	0.207215E 04	0.566558E 05	-0.936400E 02	-0.568624E 02	0.132864E 06



Tab.15 Aus den Daten der Probenmessungen Nr.5b (Abb.43) mit der Methode nach dem 3. Hauptsatz bestimmte molare Standardreaktionsenthalpie von BaO und die für ihre Berechnung nach Gl.11 benötigten thermodynamischen Größen.

Nr.	Meßpunkt [°K]	$\Delta_s G_T^O$ [cal Mol]	$gef_{T_{Prod.}}$ [cal Mol°K]	$gef_{T_{BaZrO_3}}$ [cal Mol°K]	$\Delta_s H_T^O$ [cal Mol]
1	0.201315E 04	0.596720E 05	-0.928921E 02	-0.559925E 02	0.133956E 06
2	0.192615E 04	0.614078E 05	-0.917941E 02	-0.547281E 02	0.132803E 06
3	0.173615E 04	0.680629E 05	-0.891859E 02	-0.518434E 02	0.132895E 06
4	0.165915E 04	0.706555E 05	-0.880982E 02	-0.506659E 02	0.132745E 06
5	0.173815E 04	0.680004E 05	-0.892145E 02	-0.518742E 02	0.132903E 06
6	0.170815E 04	0.690907E 05	-0.887859E 02	-0.514130E 02	0.132929E 06
7	0.186115E 04	0.633869E 05	-0.909341E 02	-0.537782E 02	0.132540E 06
8	0.191115E 04	0.622928E 05	-0.916055E 02	-0.545124E 02	0.133183E 06
9	0.194815E 04	0.609176E 05	-0.920712E 02	-0.550456E 02	0.133049E 06
10	0.198215E 04	0.602954E 05	-0.925001E 02	-0.555394E 02	0.133557E 06
11	0.201715E 04	0.593048E 05	-0.929427E 02	-0.560512E 02	0.133720E 06
12	0.206615E 04	0.576555E 05	-0.935638E 02	-0.567735E 02	0.133670E 06
13	0.211815E 04	0.553411E 05	-0.942248E 02	-0.575469E 02	0.133031E 06
14	0.209715E 04	0.565174E 05	-0.939576E 02	-0.572337E 02	0.133533E 06
15	0.209815E 04	0.568626E 05	-0.939704E 02	-0.572486E 02	0.133910E 06
16	0.208715E 04	0.570469E 05	-0.938305E 02	-0.570850E 02	0.133740E 06
17	0.204315E 04	0.584017E 05	-0.932720E 02	-0.564337E 02	0.133668E 06
18	0.202415E 04	0.589860E 05	-0.930313E 02	-0.561540E 02	0.133631E 06
19	0.193515E 04	0.619691E 05	-0.919074E 02	-0.548578E 02	0.133666E 06
20	0.185315E 04	0.637468E 05	-0.908252E 02	-0.536605E 02	0.132619E 06
21	0.188815E 04	0.626613E 05	-0.913022E 02	-0.541769E 02	0.132759E 06
22	0.181415E 04	0.650242E 05	-0.902952E 02	-0.530893E 02	0.132521E 06

Nr.	Probe	$T_m$ [°K]	$S_{T_m}^{H^O}$ nach $2 \cdot HS$ [ $\frac{kcal}{Mol}$ ]	$S_{H^O}^{H^O}$ nach $2 \cdot HS$ [ $\frac{kcal}{Mol}$ ]	$S_{H^O}^{H^O}$ nach $3 \cdot HS$ [ $\frac{kcal}{Mol}$ ]
1a	0.9 BaO · 1.1 ZrO <sub>2</sub> gesintert	1894	110.11 ± 2.69	115.6	136,6 ± 1.2
2a	1 BaO · 3 ZrO <sub>2</sub> gesintert	1854	110.65 ± 1.98	115.8	132.1 ± 1.1
3a	1 BaO · 9 ZrO <sub>2</sub> gesintert	1896	103.13 ± 1.51	108.5	133.0 ± 1.2
1b	0.9 BaO · 1.1 ZrO <sub>2</sub> lasergeschmolzen	1879	108 ± 1.49	113.2	134.7 ± 1.0
2b	1 BaO · 3 ZrO <sub>2</sub> lasergeschmolzen	1947	109.19 ± 2.07	114.3	135.3 ± 1.3
3b	1 BaO · 9 ZrO <sub>2</sub> lasergeschmolzen	1883	102.26 ± 1.89	107.4	133,6 ± 1.1
5a	BaZrO <sub>3</sub>	1850	123.43 ± 1.5	128.5	132.2 ± 0.5
5b	BaZrO <sub>3</sub>	1850	122.7 ± 1.05	127.8	133.2 ± 0.5
Mittelwert der Proben 5a und 5b			123.1 ± 3.7	128.2 ± 3.7	132.7 ± 4.0

Die bei den einzelnen Proben angegebenen Fehlergrenzen sind die Standardabweichungen, bei den Mittelwerten sind es die systematischen Fehler.

Tab.16 Reaktionsenthalpie von BaZrO<sub>3</sub> bestimmt nach der Methode des 2. und 3. Hauptsatzes

#### 4.5. Vergleich der nach der Methode des 2. und 3. Hauptsatzes bestimmten Reaktionsenthalpien

Der Unterschied von 3.5% zwischen den Enthalpiewerten nach dem 2. und dem 3. Hauptsatz erklärt sich aus den in Abschnitt 4.4.2. erwähnten Wechselwirkungen zwischen Probe bzw. ihren Zersetzungsprodukten und dem Zellenmaterial. Die Größe der Wechselwirkungen läßt sich schon daran erkennen, daß bei Proben 3a, 3b ( $1 \text{ BaO} \cdot 9 \text{ ZrO}_2$ ) die nach der Methode des 2. Hauptsatzes bestimmte Enthalpie um etwa 7 kcal/Mol kleiner ist als die nach derselben Methode ermittelten Enthalpien, die bei den Proben 1a, 1b ( $0.9 \text{ BaO} \cdot 1.1 \text{ ZrO}_2$ ) und 2a, 2b ( $1 \text{ BaO} \cdot 3 \text{ ZrO}_2$ ) erhalten wurden.

Eine weitgehende Eliminierung dieser Wechselwirkungen konnte durch Auskleiden der Mo-Zelle mit Rhenium erreicht werden, wie die Übereinstimmung der nach der Methode des 2. und 3. Hauptsatzes ermittelten Werte der Messungen 5 beweisen (Tab.16), und die theoretischen Betrachtungen in Abschnitt 4.4.2, S.51 bestätigen.

Wie aus Tabelle 16 ersichtlich ist und auch Hilpert<sup>5)</sup> bei Messungen in Graphitzellen zeigte, fallen diese Wechselwirkungen und Reduktionseigenschaften bei der Druckbestimmung wenig ins Gewicht. Auf die Steigung einer Dampfdruckkurve haben sie jedoch einen großen Einfluß und verursachen daher bei der Bestimmung der Reaktionsenthalpie nach dem 2.Hauptsatz verhältnismäßig große Fehler. Die Reaktionsenthalpiewerte, die nach dem 3.Hauptsatz berechnet worden sind, werden mit hoher Wahrscheinlichkeit richtiger sein, als die nach der Methode des 2.Hauptsatz erhaltenen, da in die Rechnung nur die einzelnen Partialdrucke und die theoretisch berechneten thermodynamischen Größen eingehen und die Enthalpiewerte unabhängig für jeden Meßpunkt berechnet werden.

## 5.1. Zusammenfassung der Meßergebnisse

Die Betriebssicherheit von Hochtemperaturreaktoren mit Heliumturbine im Primärkreislauf wird entscheidend beeinflußt von der Rückhaltung der Spaltprodukte, die im Brennstoffpartikel entstehen. Dies kann nach einem neuen Konzept durch Dotierung von Oxiden zu den beschichteten Brennstoffteilchen (coated particles) geschehen, die durch festkörperchemische Reaktion die Spaltstoffe binden.<sup>46)</sup>.

In dieser Arbeit wurde die Rückhaltung von Barium durch Reaktionen mit  $\text{ZrO}_2$  untersucht. Hierzu sollte das Verdampfungsverhalten von  $\text{BaZrO}_3$  mit der Hochtemperaturmassenspektrometrie bei Verwendung einer Knudsenzelle untersucht werden.

Dazu wurden 4 Proben der folgenden Ausgangszusammensetzung durch Glühen von  $\text{BaCO}_3$  und  $\text{ZrO}_2$  hergestellt:

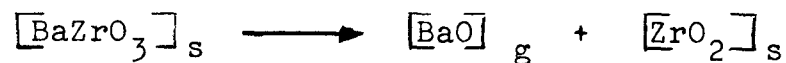
1. 0.9 BaO · 1.1  $\text{ZrO}_2$  (Probe 1)
2. 1 BaO · 3  $\text{ZrO}_2$  (Probe 2)
3. 1 BaO · 9  $\text{ZrO}_2$  (Probe 3)
4. 2 BaO · 1  $\text{ZrO}_2$  (Probe 4)

Nach den Debye-Scherrer-Aufnahmen bestanden die Proben 1 bis 3 aus  $\text{BaZrO}_3$  bzw.  $\text{BaZrO}_3$  und  $\text{ZrO}_2$ , während die Goniometeraufnahmen bei Probe 4 eine Verbindung aus BaO und  $\text{ZrO}_2$  mit höherer Stöchiometrie als die von  $\text{BaZrO}_3$  anzeigten. Probe 4, die einen Überschuß an BaO hatte, diente zur Zuordnung der zu  $\text{BaZrO}_3$  gehörenden BaO-Dampfdrücke.

Zur Herstellung von  $\text{BaZrO}_3$  wurden 0.9 Teile BaO und 1.1 Teile  $\text{ZrO}_3$  bei verschiedenen Temperaturen gesintert. Damit bei den späteren Dampfdruckmessungen gewährleistet war, daß alles BaO in der Probe reagiert hatte, wurden die Proben 2 und 3 unter Vorgabe eines  $\text{ZrO}_2$ -Überschusses hergestellt.

Folgende Ergebnisse wurden erhalten.

1. Schon bei einem Verhältnis  $0.9 \text{ BaO} \cdot 1.1 \text{ ZrO}_2$ , wie es bei Probe 1 vorlag, reagiert BaO mit  $\text{ZrO}_2$  durch Sintern vollkommen zu  $\text{BaZrO}_3$ . Das beweisen Debye-Scherrer-Aufnahmen und die Dampfdruckmessungen übereinstimmend.
2. Im System  $\text{BaO-ZrO}_2$  ist im Hochtemperaturbereich  $\text{BaZrO}_3$  die stabilste Verbindung.
3.  $\text{BaZrO}_3$  verdampft inkongruent in Form von BaO gemäß der Verdampfungsreaktion



4. Der Dampfdruck von BaO über  $\text{BaZrO}_3$  im Bereich von  $1750^\circ$  bis  $2000^\circ\text{K}$  ist gegeben durch die Gleichung

$$\log p \text{ (Torr)} = - 2.690 \cdot \frac{10^4}{T(\text{OK})} + 9.87$$

5. Bei den Hochtemperaturmessungen von  $\text{BaZrO}_3$  waren Wechselwirkungen mit den Knudsenzellen aus Mo, W und Ta zu bemerken, deren Ursache die oxydierende Atmosphäre, hauptsächlich aber  $\text{ZrO}_2$  ist. Bei Verwendung von Mo waren diese Wechselwirkungen am geringsten.

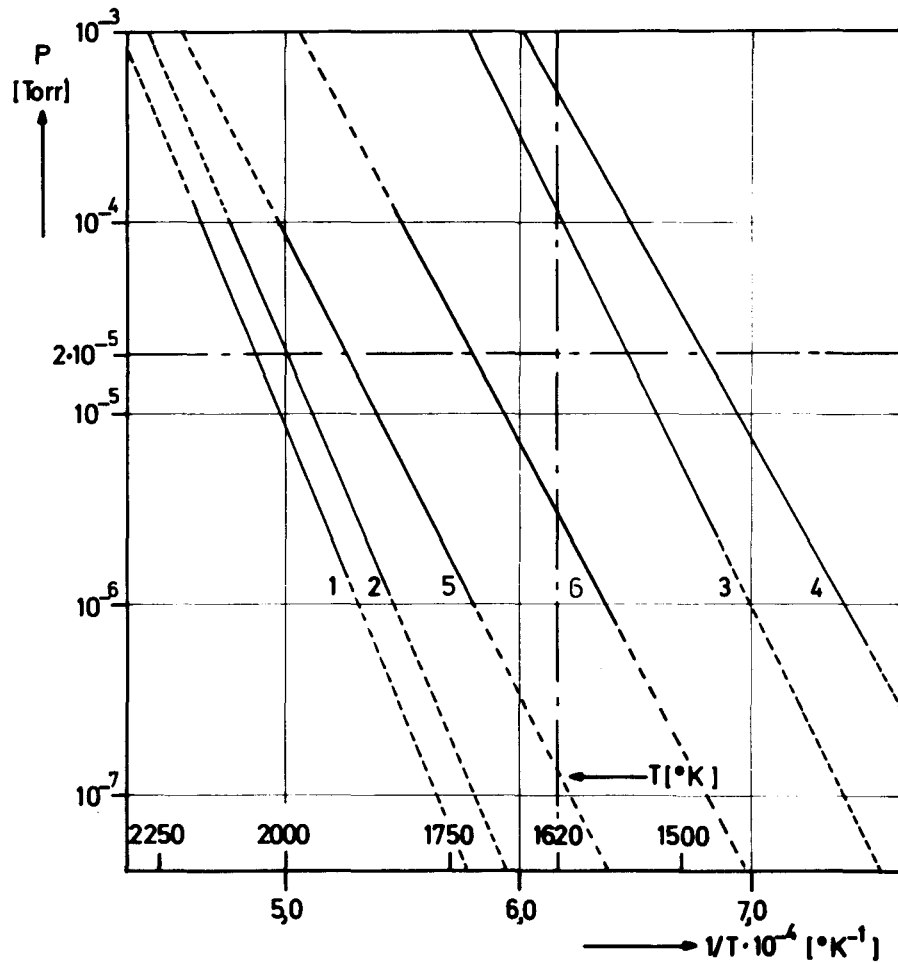
## 5.2. Technologische Aspekte

Da in der Uranoxidmatrix des Kernes der bei der Kernspaltung anfallende Sauerstoff ausreicht, um sowohl das entstehende Zr als auch Ba in Oxide zu überführen, kann angenommen werden, daß durch festkörperchemische Reaktion zwischen beiden Oxiden eine Verbindungsbildung zu  $\text{BaZrO}_3$  erfolgt, was eine Behinderung des Transportes von Ba in der  $\text{UO}_2$ -Matrix bedingt.

Wenn man annimmt, daß auch in mit  $\text{ZrO}_2$  dotierten  $\text{UO}_2$ -Kernen  $\text{BaZrO}_3$  gebildet wird, bedeutet das nach der Modellbetrachtung von Hilpert et al.<sup>5)</sup>, daß dann durch  $\text{ZrO}_2$  eine Rückhaltung von Ba im Kern erfolgt. In Abb.45 ist eine Zusammenstellung der BaO-Dampfdrucke über  $\text{BaZrO}_3$ , den Bariumaluminaten und den mit 0,80 Atom-% Ba dotierten  $\text{UO}_2$ -Kernen angegeben. Man sieht, daß der BaO-Dampfdruck über  $\text{BaZrO}_3$  um etwa 1 Größenordnung kleiner ist als der BaO-Druck über den undotierten Kernen.

Abb.45 ermöglicht den Vergleich der Dampfdruckwerte von BaO über  $\text{BaZrO}_3$  mit denen über den Bariumaluminaten. Unter der Voraussetzung, daß sich  $\text{ZrO}_2$  im Kernbrennstoff so wie  $\text{Al}_2\text{O}_3$  verhält, folgt, daß Bariumaluminat vom Typ  $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}$  und  $\text{BaAl}_2\text{O}_3$  eine größere Stabilität haben als  $\text{BaZrO}_3$ . Daher ist ein Zusatz von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  zu den Kernbrennstoffen als Spinellbildner wirkungsvoller als ein  $\text{ZrO}_2$ -Zusatz. Außerdem ist eine  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Dotierung wirtschaftlicher.  $\text{ZrO}_2$  dürfte wesentlich kostspieliger sein, weil nur hochreines  $\text{ZrO}_2$  als Dotierungsmittel in Frage kommt, von dem sein ständiger Begleiter, das Hafnium, vollständig abgetrennt werden muß. Wegen seines großen Neutronenfangquerschnittes von 105 barn ist Hafnium ein Reaktorgift.

Abb.45 Gleichgewichtsdrücke von BaO(4) sowie der Systeme  $\text{Ba}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ - $\text{BaAl}_2\text{O}_4$ (3),  $\text{BaZrO}_3$ (5),  $\text{BaAl}_2\text{O}_4$ - $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}$ (2),  $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ (1) und BaO über mit 0,80 At.-% Ba dotierten  $\text{UO}_2$ -Kernen (6)  $\text{BaZrO}_3$  (5)



6. Literaturverzeichnis

- 1) H.Nickel, KFA-Bericht Jül-687-RW (1970)
- 2) Zusammenstellung der Werte aus: K.H.Lieser, Einführung in die Kernchemie, Verlag Chemie, Weinheim (1969)
- 3) Handbook of Chemistry and Physics, 49th edition, The Chemical Rubber Co., Cleveland, Ohio (1968)
- 4) R.Förthmann, M.Hamesch, H.Nickel, KFA-Bericht Jül-846-RW (1972)
- 5) K.Hilpert, H.W.Nürnberg, KFA-Bericht Jül-953-AC (1973), Dissertation, Uni Bonn (1973)
- 6) P.Hoffmann, F.Thümmeler, H.Wedemeyer, Verträglichkeitsuntersuchungen mit simulierten Spaltprodukten an nichtrostendem Stahl und Molybdän, mit und ohne Gegenwart von  $\text{UO}_2$ , KFK-979, EUR-3967d
- 7) M.Hamesch, KFA-Bericht Jül-730-RW (1971) Dissertation, TH Aachen (1971)
- 8) R.C.Svedberg in: R.I.Reed, Modern Aspects of Mass Spectrometry, S.169, Plenum Press, New York (1968)
- 9) H.J.H.Boerboom, High Temperature Mass Spectrometry, High Temperature-Symposium, Manchester, Mai 1964
- 10) D.R.Stull, H.Prophet, Janaf Thermochemical Tables, NSRDS-NBS 37, June 1971
- 11a) K.K.Kelly, Contributions to the Data on theoretical Metallurgy XIII, Bureau of Mines Bulletin 584
- 11b) K.K.Kelly, E.G.King, Contributions to the Data on theoretical Metallurgy XIV, Bureau of Mines Bulletin 592
- 12) K.K.Kelly, Contributions to the Data on Theoretical Metallurgy XI, Bureau of Mines Bulletin 477
- 13) M.Randall, G.N.Lewis, Thermodynamics, Chap.32, McGraw-Hill Book Company, Inc. New York 1961
- 14) J.P.Coughlin, R.L.Orr, J.Am.Chem.Soc. 75 (1953) 530
- 15) B.F.Naylor, O.A.Cook, J.Am.Chem.Soc. 68 (1946) 1003
- 16) W.J.Megaw, Proc.Phys.Soc. 58 (1956) 149
- 17) E.G.King, W.W.Weller, Bureau of Mines, Rept. of Investigations 5571 (1960) 3



- 18) R.E.Honig, J.Chem.Phys. 22 I (1954) 126;  
22 II(1954) 1610
- 19) H.Buckley, Phil.Mag. 17 (1934) 576
- 20) Chung-Hsing Wu, KFA-Bericht Jül-739-IPC (1971)
- 21) B.J.Mulder, Ceram.Bull. 49 No.11 (1970)
- 22) G.Pâris, G.Szabo, R.A.Pâris, C.R.Acad.Sci.Paris,  
Ser C. 266 (8) (1968) 554
- 23) J.Sarangi, J.Kutzendörfer, Indian Ceram. 14 No.4  
(1969) 103
- 24) Zh.N.Demidova, D.H.Poluboyarinow, Tr.Mosk.Khim-  
Teknol.Inst. Nr.59 (1969) 153 (Russ.)
- 25) J.Kutzendörfer, Silikáty 13 (1969) 29 (Czech)
- 26) G.Tamman, Z.anorg.allg.Chemie 149 (125) 75
- 27) H.v.Wartenberg, H.Werth, Z.anorg.allg.Chemie  
190 (1930) 178
- 28) H.v.Wartenberg, W.Gurr, Z.anorg.allg.Chemie  
196 (1931) 374
- 29) G.Tilloca, M.Perez y Jorba, Rev.Hautes Tempér, et  
Réfract.I (1964) 331-342
- 30) M.Föex, J.P.Traverse, J.Coutures, C.R.Acad.Sc.Paris  
264 (1967) 1837-40
- 31) P.Appendino, G.Ramonda, Ann.Chim. (Roma) 61 (1)  
(1971) 61-65
- 32) R.Kieffer, F.Benesovsky, Planseebericht f.Pulver-  
metallurgie, 5 (1957) 56-71
- 33) J.Blewett, Phys.Rev. 53 (1938) 935
- 34) H.v.Wartenberg, J.Broy, R.Reinicke, Z.Elektrochemie  
29 (1923) 215
- 35) W.A.Chupka, J.Berkowitz, M.G.Inghram, J.Chem.Phys.  
26 (1957) 1207-10
- 36) M.G.Inghram, W.A.Chupka, R.F.Porter, J.Chem.Phys.  
23 (1955) 2159-65
- 37) C.D.Hodgeman, Edit., Handbook of Chemistry and  
Physics, 44th edition, S.2647-49,  
The Chemical Rubber Publishing Co., Cleveland, Ohio 1963

- 38) G.Mesnard, R.Uzan, C.Cabaud, Cah.Phys.  
17 (1963) 333
- 39) M.G.Inghram, W.A.Chupka, J.Berkowitz, J.Chem.  
Phys. 27 (1957)
- 40) E.Gebhardt, H.D.Seghezzi, Z.Metallkde.  
50 (1959) 521-527
- 41) R.F.Domagala, D.J.McPherson, M.Hansen, J.metals,  
January (1953) 73-79
- 42) N.S.Rasor, J.D.McClelland, J.Phys.Chem.Solids  
15 (1960) 17-26
- 43) Fr.Westerhold, Dissertation, Göttingen, 1925
- 44) W.A.Chupka, M.G.Inghram, J.Chem.Phys. 21 (1953) 371
- 45) I.V.Veits, L.V.Gurvich, N.P.Rtischeva,  
Zhur.Fiz.Khim. 32 (1958) 2532
- 46) R.Förthmann, E.Gyarmati, K.Hilpert, H.Nickel,  
Atomwirtschaft und Atomtechnik 17 (1972) 265

Goniometeraufnahme der  
Probe Nr.1 (0.9 BaO : 1.1 ZrO<sub>2</sub>)

Nr.	gefundene Werte		BaO		ZrO <sub>2</sub>		BaZrO <sub>3</sub>	
	2 $\Theta$	dÅ	dÅ	I/I <sub>i</sub>	dÅ	I/I <sub>i</sub>	dÅ	I/I <sub>i</sub>
1	28.30	3.16			3.16	100		
2	30.16	2.96					2.96	100
3	31.55	2.84			2.83	65		
4	37.22	2.42					2.42	10
5	43.25	2.09					2.10	35
6	53.60	1.71					1.71	40
7	62.72	1.48					1.48	20
8	62.90	1.48						
9	71.15	1.32					1.33	18
10	71.32	1.32						

Tab.14 Vergleich der zu der Probe 1 gehörenden  
Reflexe mit denen in der ASTM-Datei  
angegebenen

Goniometeraufnahme der  
Probe Nr.2 (1 BaO : 3 ZrO<sub>3</sub>)

Nr.	gefundene Werte		BaO		ZrO <sub>2</sub>		BaZrO <sub>3</sub>	
	2 $\Theta$	dÅ	dÅ	I/I <sub>0</sub>	dÅ	I/I <sub>i</sub>	dÅ	I/I <sub>i</sub>
1	21.21	4.18					4.19	10
2	24.08	3.70			3.69	18		
3	24.55	3.62			3.63	14		
4	28.22	3.16			3.16	100		
5	30.16	2.96					2.96	100
6	31.55	2.84			2.83	65		
7	34.23	2.62			2.62	20		
8	35.35	2.54			2.54	14		
9	37.15	2.42					2.42	10
10	38.65	2.33			2.33	6		
11	40.80	2.21			2.21	14		
12	43.18	2.10					2.10	35
13	44.93	2.02			2.02	8		
14	45.55	2.00			1.99	8		
15	48.55	1.88					1.88	2
16	49.35	1.84			1.84	8		
17	50.20	1.82			1.82	12		
18	50.65	1.80			1.80	12		
19	51.25	1.78			1.78	6		
20	53.55	1.71					1.71	40
21	54.12	1.70			1.69	14		
22	55.42	1.66			1.66	14		
23	60.00	1.54			1.54	10		
24	62.70	1.49			1.50	10		
25	62.85	1.48			1.48	6		
26	65.78	1.42			1.42	6		
27	71.12	1.33					1.33	18
28	71.30	1.32			1.32	6		

Tab.15 Vergleich der zu der Probe 2 gehörenden Reflexe mit denen in der ASTM-Datei angegebenen

Goniometeraufnahme der  
Probe Nr.3 (1 BaO : 9 ZrO<sub>2</sub>)

Nr.	gefundene Werte		BaO		ZrO <sub>2</sub>		BaZrO <sub>3</sub>	
	2 $\theta$	dÅ	dÅ	I/I <sub>i</sub>	dÅ	I/I <sub>i</sub>	dÅ	I/I <sub>i</sub>
1	24.08	3.70			3.69	18		
2	24.48	3.64			3.63	14		
3	28.23	3.16			3.16	100		
4	30.15	2.96					2.96	100
5	31.53	2.84			2.83	65		
6	34.25	2.62			2.62	20		
7	35.35	2.54			2.54	14		
8	37.13	2.42					2.42	10
9	38.58	2.33			2.33	6		
10	40.75	2.22			2.21	14		
11	43.15	2.10					2.10	35
12	44.85	2.02			2.02	8		
13	45.55	1.99			1.99	8		
14	49.32	1.84			1.84	18		
15	50.18	1.82			1.82	12		
16	50.55	1.80			1.80	12		
17	53.55	1.71					1.71	40
18	54.11	1.69			1.69	14		
19	55.52	1.66			1.66	14		
20	57.25	1.59			1.61	8		

Tab.16 Vergleich der zu der Probe 3 gehörenden Reflexe  
mit denen in der ASTM-Datei angegebenen

Herrn Prof.Dr.H.W.Nürnberg, Direktor am Institut für Angewandte Physikalische Chemie der Kernforschungsanlage Jülich GmbH, sind wir für die Anregung, Betreuung und Förderung dieser Arbeit zu besonderem Dank verpflichtet.

Den Herren Dr.G.Wolff und Dr.H.Beske danken wir für die Möglichkeit, in ihrer Abteilung bzw. Gruppe diese Arbeit anfertigen zu dürfen, sowie für die wertvollen Ratschläge bei zahlreichen Diskussionen.

Herrn Dr.A.Naoumidis und seiner Abteilung sei für die Herstellung der Proben und die Erstellung der Goniometeraufnahmen gedankt.

Unser besonderer Dank gilt Herrn H.Gerads für seine gewissenhafte Hilfe bei der praktischen Durchführung der gesamten Messungen.